

(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. 7
 G03F 7/004

(11) 공개번호 특2002- 0018609
 (43) 공개일자 2002년03월08일

(21) 출원번호 10- 2001- 0053313
 (22) 출원일자 2001년08월31일

(30) 우선권주장 JP- P- 2000- 00266041 2000년09월01일 일본(JP)
 JP- P- 2001- 00168630 2001년06월04일 일본(JP)

(71) 출원인 후지쯔 가부시끼가이샤
 아끼구사 나오유끼
 일본국 가나가와켄 가와사키시 나카하라구 가미고다나카 4초메 1- 1

(72) 발명자 노자키고지
 일본국 가나가와켄 가와사키시 나카하라구 가미고다나카 4- 1- 1 후지쯔 가부시끼가이샤 내
 야노에이
 일본국 가나가와켄 가와사키시 나카하라구 가미고다나카 4- 1- 1 후지쯔 가부시끼가이샤 내
 고자와미와
 일본국 가나가와켄 가와사키시 나카하라구 가미고다나카 4- 1- 1 후지쯔 가부시끼가이샤 내

(74) 대리인 문두현
 문기상

심사청구 : 없음

(54) 네가티브형 레지스트 조성물, 레지스트 패턴의 형성방법 및 전자디바이스의 제조방법

요약

본 발명은 현상액으로서 염기성 수용액을 사용할 수 있고, 실용적인 감도를 갖고 팽윤이 없는 미세 패턴을 형성할 수 있는 네가티브형 레지스트 조성물을 제공함을 과제로 한다.

그 해결 수단은 레지스트 조성물이어서, 아세탈에 의해서 보호된 비닐 에테르 구조를 분자 내에 갖는 구성성분을 적어도 함유하도록 구성한다.

대표도
 도 1

색인어
 네가티브형 레지스트, 아세탈

명세서

도면의 간단한 설명

도1은 본 발명에 따른 MOS트랜지스터의 제조공정의 전반(前半)을 순서를 따라 나타낸 단면도.

도2는 도1에 나타낸 MOS트랜지스터의 제조공정의 후반(後半)을 순서를 따라 나타낸 단면도.

도3은 본 발명에 따른 박막자기 헤드의 제조공정의 최초의 단계를 순서를 따라서 나타낸 단면도.

도4는 도3에 나타낸 박막자기 헤드의 제조공정의 중간 단계를 순서를 따라서 나타낸 단면도.

도5는 도3에 나타낸 박막자기 헤드의 제조공정의 최종 단계를 순서를 따라서 나타낸 단면도.

※ 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 ※

1...실리콘 기판

2...게이트 전극

3...폴리 실리콘 막

4...WSI 막

5...레지스트 막

6...N⁻ 확산층

7...CVD 산화막

8...사이드 월,

9...N⁺ 확산층

10...열산화 막

11...충간절연 막

12...배선

20...MOS 트랜지스터

21...기판

22...실드 막

23...캡 절연층

24...자기저항(MR) 효과막

25...하층레지스트 막

26...상층레지스트 막

27...TiW 막

28...전극

29...MR소자

31...갭 절연층

32...실드 막

33...갭층

34...FeNi 막

35...라이트 자극

40...박막자기 헤드

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 레지스트 조성물에 관한 것이며 더 상세하게는 염기성 수용액에 의해서 현상가능한 네가티브형 레지스트 조성물, 이와 같은 조성물을 사용한 레지스트 패턴의 형성방법 및 전자 디바이스의 제조방법에 관한 것이다.

현재 반도체 집적회로는 고집적화가 진행되어, LSI나 VLSI가 실용화되고 있으며, 배선 패턴의 최소 선폭은 서브 하프 미크론의 영역에 이르 있다. 이 때문에 미세 가공기술을 확립하는 것이 필수이며, 리소그래피 분야에서는 이 요구의 해결책으로서 노광광원의 자외선의 파장을 원자외(遠紫外) 영역의 단파장으로 이행시키고 있고, 또 심자외(深紫外) 영역의 파장의 광원을 사용한 노광방법의 연구도 활발하게 행하여지고 있다. 이에 수반되어 레지스트 재료도, 이와 같은 단파장에서의 광의 흡수가 보다 적고, 감도가 양호하고 또한 높은 드라이에칭 내성을 겸비한 재료의 개발이 급선무로 되어 있다.

상세히 설명하면, 근년 반도체 제조에 있어서의 새로운 노광광원으로서 불화크립تون(KrF) 액시머 레이저(파장 248nm)를 사용한 포토리소그래피가 활발하게 연구되고 있으며, 실용화도 시작되고 있다. 이와 같은 단파장 광원에 대응할 수 있는 고감도이며 또한 고해상도를 갖는 레지스트로서, 화학증폭형으로 불리는 개념을 사용한 레지스트 조성이 미국 IBM사의 H. Ito 등에 의해서 제시되어 있다(예를 들면, J. M. J. Frechet et al., Proc. Microcircuit Eng., 260 (1982), H. Ito et al., Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology, 86 (1983), H. Ito et al., "Polymers in Electronics", ACS Symposium Series 242, T. Davidson, ed., ACS, 11 (1984), USP4, 491,628 (1985)를 참고하기 바람). 이 레지스트 조성의 경우, 레지스트 막 중에서 측매반응을 일으켜서 겉보기의 양자수율을 향상시켜서, 고감도화를 도모하는 것을 기본개념으로 하고 있다.

지금까지 아주 넓게 연구, 이용되고 있는 t- 부록시카보닐(t- BOC)화 폴리비닐페놀(PVP)에, 광에 의해서 산을 발생하는 화합물, 즉 광산발생제(PAG, Photo Acid Generator의 약자)를 가한 화학증폭형 포지티브 레지스트를 예로 들어 상기의 기본 개념을 설명하면, 레지스트 막의 노광부에서는, 노광 후의 가열(PEB)에 의해서, 보호기인 t- BOC기가 이탈하여, 이소부텐과 2산화탄소로 된다. 또 t- BOC기의 이탈시에 생긴 프로톤산이 촉매로 되어서 연쇄적으로 탈보호 반응이 진행하여, 노광부의 극성이 크게 변화된다. 이 극성의 큰 변화에 대응시켜서, 적합한 현상액을 선택함으로써, 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

또 근년, 기가비트 클래스의 DRAM 등의 한층 더 집적도의 높은 디바이스의 제조에 대하여, 보다 파장이 짧은 ArF (불화아르곤) 엑시머 레이저(파장 193nm)를 사용한 리소그래피의 연구도 활발하게 이루어지고 있다. 그러나 종래 상용되고 있는 패늘계 수지는, 이 ArF의 짧은 파장에서는 광의 흡수가 강하기 때문에 기재 수지로서 사용할 수가 없다. 즉 레지스트 조성의 기재수지로 변경하는 것이 필수적이다. 그래서 이와 같은 단파장에서 적용 가능한 레지스트의 개발이 급선무로 되고 있다.

ArF의 파장에서 적용 가능한 화학증폭형 레지스트로서는, 종래 포지티브형의 개발이 활발하게 행하여지고 있었다(예를 들면 K. Nozaki et al., Chcm. Mater., 6, 1492 (1994), K. Nakano et al., Proc. SPIE, 2195, 194 (1991), R. D. Allen et al., Proc. SPIE, 2438, 474 (1994), 일본 특개평9- 90637호 공보, K. Nozaki et al., Jpn. J. App1. Phys., 35, L528 (1996), K. Nozaki et al., J. Photopolym. Sci. Techno1., 10 (4), 545- 550 (1997)를 참조하기 바람). 실제로 단층 네가티브형 화학증폭형 레지스트의 보고는 적고, 또 대부분이 가교형 레지스트였다. 가교형 레지스트는 예를 들면 A. Katsuyama et al., Abstracted Papers of Third International Symposium on 193nm Lithography, 51 (1997), 마에다외, 58회응용물리학회 강연예고집 No. 2,647(3a- SC- 17) (1997), T. Naito et al., Proc. SPIE, 3333, 503 (1998), 일본 특개2000- 122288호 공보, 일본 특개2000- 147769호 공보 등에 개시되어 있는 바와 같이, 노광부의 가교반응을 이용하여 분자량을 증대시킴으로써, 현상액에의 미노광부와의 용해도차를 생기게 하여 패터닝을 행하는 것이다. 이 때문에 패턴의 팽윤에 의한 미세가공의 한계는 피할 수 없다.

최근에는 하이드록시 카본산구조를 이용한 분자 내 락톤화(예를 들면 Yokoyama et al., J. Photopolym. Sci. Techno1., 13 (4), 579 (2000)를 참조)나, 피나콜 전이(예를 들면, S. Cho et al., Proc. SPIE, 3999, 62 (200)를 참조)에 의한 극성변화를 이용하는 단층 네가티브형 화학증폭형 레지스트의 보고도 되어 있다. 그러나 분자 내 락톤화를 이용하는 경우에는 극성변화의 비율이 비교적 적어, 고콘트라스트를 얻기 어렵다는 등의 문제가 있고, 피나콜 전이의 경우에는, 불소를 함유하므로 기판 밀착성의 문제나 무수말레인산을 포함함에 의한 보존 안정성의 문제 등이 있어, 아직도 만전을 기할 수는 없다. 또 본 발명자 등도 이전에 분자간 보호반응에 의한 극성변화를 이용하는 단층 네가티브형 화학증폭형 레지스트를 개발하고 있으나(예를 들면, 일본 특개평 11- 311860호 공보 및 일본 특개평11- 305436호 공보를 참조), 분자간 반응이므로 고감도를 얻기 어렵다는 등의 문제점이 있었다.

네가티브형 레지스트는, 근년 활발하게 연구되고 있는 초해상기술인 위상 쉬프트 마스크나 레벤손형 마스크로 불리는 광학상을 강조하는 마스크(노광파장 이하의 해상성을 얻는 방법으로서 유망)를 사용하는 경우에 필요하고, ArF노광도 네가티브 레지스트에 대한 요망은 강하다. 이들 마스크는 ArF를 광원으로 하는 경우는 130nm 이하의 해상성이 필요한 경우에 적용되는 것으로 보고 있으며, 이와 같이 미세한 패턴을 팽윤없이 해상할 수 있는 레지스트의 개발이 급선무였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고, 현상액으로서 염기성 수용액을 사용할 수 있고, 실용가능한 감도를 갖고 팽윤이 없는 미세 패턴을 형성할 수 있는 신규의 네가티브형 레지스트 조성물을 제공하는 데 있다.

본 발명의 목적은, 또 KrF 또는 ArF 엑시머 레이저 등으로 대표되는 심자외 영역의 노광광원에도 대응가능하고, 드라이 에칭 내성에도 우수한 신규의 레지스트 조성물을 제공하는 데 있다.

본 발명의 목적은, 또 노광부와 미노광부의 극성의 차이를 크게 하여, 고감도, 고콘트라스트 및 고해상도를 겸비하는 미세한 패턴이 형성가능한 신규의 레지스트 조성물을 제공하는 데 있다.

또 본 발명의 목적은, 본 발명의 레지스트 조성물을 사용하는 유용한 방법을 제공하는 데 있다.

본 발명의 하나의 목적은, 본 발명의 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트 패턴을 형성하는 방법을 제공하는 데 있다.

본 발명의 또 하나의 목적은, 본 발명의 레지스트 조성물을 사용하여 LSI, VSI 등의 반도체장치나 MR헤드 등의 자기 기록 헤드를 비롯한 각종의 전자 디바이스를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

본 발명의 상기 목적이나, 기타의 목적은 이하의 상세한 설명에서 용이하게 이해할 수 있을 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자는 상기한 과제를 해결하기 위해 여의연구한 결과, 화학증폭형 레지스트 조성물이어서, 알칼리 가용성기를 갖고, 염기성 수용액에 가용되는 피막형성성의 중합체를 기재 수지로서 사용하는 동시에, 그 피막형성의 중합체에, 아세탈에 의해 보호된 비닐에테르 구조를 조합하는 것이 중요함을 알고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉 본 발명은, 아세탈에 의해 보호된 비닐에테르 구조(아세탈보호화 비닐에테르 구조)를 분자 내에 갖는 구성성분을 적어도 함유하는 것을 특징으로 하는 네가티브형 레지스트 조성물이다.

본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물이어서, 아세탈 보호화 비닐에테르 구조를 갖는 구성성분은, 여러 가지의 형태를 가질 수 있으나, 바람직하기로는 염기성 수용액에 가용인 알칼리 가용성기를 갖는 피막형성성의 중합체이고, 그 피막형성성의 중합체의 측쇄에 아세탈 보호화 비닐에테르 구조가 함유되는 중합체이다. 이와 같은 경우에 있어서, 본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물은, 바람직하기로는 피막형성성의 중합체와, 결상용 방사선을 흡수하여 분해하면 아세탈 보호화 비닐에테르 구조가 탈아세탈 반응을 일으킨 후, 상기 알칼리 가용성기와 반응할 수 있는 산을 발생가능한 광산발생제를 포함하여 되고, 자체 염기성 수용액에 가용이며, 노광 후는 노광부가 알칼리 불용으로 된다.

아세탈 보호화 비닐에테르 구조를 갖는 구성성분은, 그 분자 중에 아세탈 보호화 비닐에테르 구조가 함유되는 화합물이라도 좋다. 이 같은 경우 본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물은, 바람직하기로는 아세탈 보호화 비닐에테르 구조 함유의 화합물을, 염기성 수용액에 가용이고 알칼리 가용성기를 갖는 피막형성성의 중합체 및 결상용 방사선을 흡수하여 분해하면 아세탈 보호화 비닐에테르 구조가 탈아세탈 반응을 일으킨 후, 상기 알칼리 가용성기와 반응할 수 있는 산을 발생가능한 광산발생제를 조합해서 함유하여 되고, 자체 염기성 수용액에 가용이고, 노광 후는 노광부가 알칼리 불용으로 된다.

또 본 발명은, 하기의 공정:

본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물을 피쳐리 기판 위에 도포하고,

형성된 레지스트 막을 상기 레지스트 조성물의 광산발생제의 분해를 유기할 수 있는 결상용 방사선으로 선택적으로 노광하고,

노광 후의 레지스트 막을 염기성 수용액으로 현상함을 포함하여 되는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴의 형성방법이다.

또 본 발명은, 본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물에서 형성된 레지스트 패턴을 마스킹수단으로서 사용하고, 그 하지의 피처리 기판을 선택적으로 제거하여 사전에 정해진 기능성 요소층을 형성하는 공정을 포함한 것을 특징으로 하는 전자 디바이스의 제조방법이다. 여기서 「기능성 요소층」은 이하에 상세하게 설명하는 것과 같이, 전자 디바이스 내에 그 구성원으로서 포함되는 것으로서, 그 전자 디바이스의 기능의 발휘에 공헌할 수 있는 임의의 패턴화된 층을 가리킨다.

본 발명의 전자 디바이스의 제조방법은, 바람직하기로는 하기의 공정:

본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물을 피처리 기판 위에 도포하고,

형성된 레지스트 막을 상기 레지스트 조성물의 광산발생제의 분해를 유기할 수 있는 결상용 방사선으로 선택적으로 노광하고,

노광 후의 레지스트 막을 염기성 수용액으로 현상하여 레지스트 패턴을 형성하고,

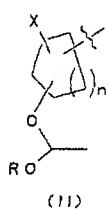
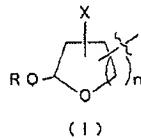
상기 레지스트 패턴을 마스킹수단으로 하여, 그 하지의 상기 피처리 기판을 에칭에 의해서 선택적으로 제거하여 상기 기능성 요소층을 형성함을 포함하도록 구성된다.

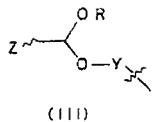
또 본 발명의 레지스트 패턴의 형성방법 및 전자 디바이스의 제조방법으로 바람직하기로는 레지스트 패턴의 형성시, 위상 시프트 마스크를 거쳐서 레지스트 막의 노광이 행하여진다.

발명의 실시형태

본 발명에 의한 네가티브형 레지스트 조성물, 레지스트 패턴의 형성방법 및 전자 디바이스의 제조방법은, 각각 이하의 상세한 설명에서 용이하게 이해할 수 있도록 여러 가지의 바람직한 형태로 실시할 수가 있다.

본 발명은 하나의 면에 있어서, 알칼리 가용성기를 갖고, 염기성 수용액에 가용인 피막 형성성의 중합체로서, 아세탈에 의해서 보호된 비닐에테르 구조(아세탈 보호화 비닐에테르 구조)가 그에 조합된 피막형성의 중합체와, 결상용 방사선을 흡수하여 분해하면 상기 아세탈 보호화 비닐에테르 구조가 상기 알칼리 가용성기를 보호할 수 있는 산을 발생할 수 있는 광산발생제를 포함하여 되고, 그 때 상기 아세탈 보호화 비닐에테르 구조가 다음 식(I)~(III)의 어느 것으로 표시되는 구조를 함유한 것을 특징으로 하는 염기성 수용액으로 현상가능한 네가티브형 레지스트 조성물이다.





상기 식에 있어서,

X는 수소원자를 나타내거나 또는 임의의 치환기를 나타낸다. 이 치환기X는 치환 또는 비치환의 어느 것이라도 좋다. 적당한 치환기로서, 예를 들면 알킬기(메틸기, 에틸기, 프로필기 등), 아릴기(페닐기 등), 알케닐기 등을 들 수 있다. 또 이 치환기X는, 필요에 따라서 그 기 자체에 추가의 아세탈에 의해서 보호된 비닐에테르 구조가 결합되어 있어도 좋고, 그 경우 1, 2위를 제외한 임의의 위치에 아세탈 보호화 비닐에테르 구조가 결합 가능하다.

Y 및 R는 각각 임의의 탄화수소기를 나타낸다. 이들의 치환기는 직쇄상, 분기쇄상 또는 환상의 어느 것이라도 좋고, 또 치환 또는 비치환의 어느 것이라도 좋다. 적당한 탄화수소기로서, 예를 들면 알킬기(메틸, 에틸, 프로필기 등), 아릴기(페닐기 등), 알케닐기 등을 들 수 있다.

Z는 수소원자를 나타내거나 또는 임의의 치환기, 예를 들면 알킬기, 아릴기, 알케닐기 등을 나타낸다. 이 치환기Z는, 치환 또는 비치환의 어느 것이라도 좋다. 또 이 치환기Z는 필요에 따라서 그 기 자체에 추가의 아세틸에 의해서 보호된 비닐에테르 구조가 결합되어 있어도 좋다. 치환기Z는 치환기X와 동일하여도 좋다.

n는 환계를 구성하는 탄소원자의 수를 나타내며, 1~ 6의 정수이다.

상술한 바와 같은 아세탈 보호화 비닐에테르 구조는, 피막 형성성의 종합체의 임의의 위치에 결합할 수 있다. 즉 이와 같은 아세탈보호화 비닐에테르 구조는 본 발명의 작용효과에 대하여 나쁜 영향을 미치는 일이 없는 한에 있어서, 피막 형성법의 종합체의 임의의 위치에 존재할 수 있다.

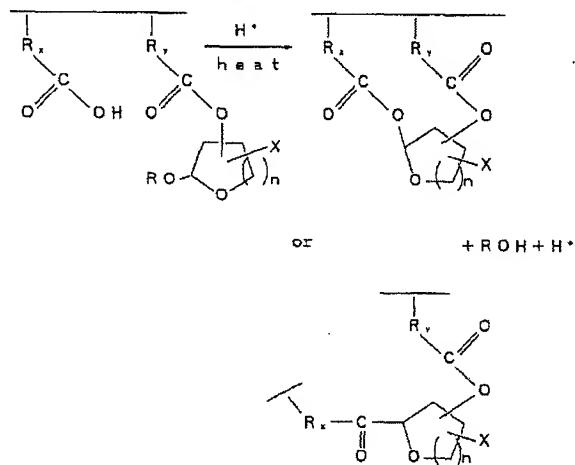
본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물에서는, 아세탈 보호화 비닐에테르 구조를 상술한 바와 같이 종합체 중에 포함시켜서, 피막 형성성의 종합체 자체를 「아세탈 보호화 비닐에테르 구조를 분자 내에 갖는 구성분자」 그 자체의 것으로서 사용하는 대신에, 또는 그것과 동시에, 피막 형성성의 종합체에 조합시켜서 하나의 성분(첨가제)으로서 사용하여도 좋다. 즉 이 네가티브형 레지스트 조성물은 아세탈 보호화 비닐에테르 구조 함유의 화합물을, 염기성 수용액에 가용이며 알칼리 가용성기를 갖는 피막형성성의 종합체 및 결상용 방사선을 흡수하여 분해하면, 상기 아세탈 보호화 비닐에테르 구조가 탈아세탈 반응을 일으킨 후, 상기 알칼리 가용성기와 반응할 수 있는 산을 발생가능한 광산발생제를 조합해서 함유하여 되고, 자체 염기성 수용액에 가용이고, 노광 후는 노광부가 알칼리 불용으로 되는 것을 특징으로 하는 염기성 수용액으로 현상가능한 네가티브형 레지스트 조성물이다.

본 발명은 피처리 기판 위에 네가티브인 레지스트 패턴을 형성하기 위한 염기성 수용액에 의해서 현상가능한 화학증폭 형 레지스트 조성물에 관한 것이다. 이 레지스트 조성물은 상기한 바와 같이,

- (a) 알칼리 가용성기를 함유하고, 자체 염기성 수용액에 가용인 피막형성성 종합체(기재 수지) 와,
- (b) 아세탈로 보호된 비닐에테르 구조(아세탈 보호화 비닐 에테르 구조)를 분자 내에 갖는 구성성분(이 구성성분은 피막형성성의 종합체가 그것을 겹하여도 좋고, 그렇지 않으면 피막형성성의 종합체와는 독립된 아세탈 보호화 비닐에테르 구조를 갖는 화합물이라도 좋다) 와,

(c) 결상용 방사선을 흡수하여 분해하면, 상기 비닐에테르 구조를 갖는 구성성분(b)이 상기 알칼리 가용성기를 보호시킬 수 있는 산을 발생가능한 PAG(광산발생제)를 함유하고 있다. 또 구성성분(b)의 아세탈 보호화 비닐에테르 구조는 바람직하기로는, 상기 식(I)~(III)의 어느 것에 의해서 표시되는 구조를 갖고 있다.

여기서 본 발명의 레지스트 조성물이어서의 화학증폭의 메카니즘을 하기와 같은 아세탈 보호화 비닐에테르 구조 함유의 피막 형성성의 중합체를 예로서 설명하면 다음과 같다.



레지스트 조성물 중의 PAG는, 레지스트 막의 형성 후에 결상용 방사선에 폭로되면, 그 방사선을 흡수하여 산을 발생한다. 이어서 이 노광 후의 레지스트 막을 가열하면, 먼저 생긴 산이 촉매적으로 작용하여, 레지스트 막의 노광부에서 상기 와 같은 분자 내 또는 분자간 에스테르화 반응이 진행하여, 중합체의 알칼리 가용성이 소실된다.

본 발명의 레지스트 조성물에서는, 기재 수지로서 사용하는 피막형성성의 중합체에 알칼리가용성기를 함유시키고, 또한 상기 식(I)~(III)으로 나타낸 것과 같은, 산촉매의 존재하에 있어서의 가열에 의해서 용이하게 알칼리 가용성기를 보호할 수 있는 비닐에테르 구조를 함유시킨다. 또 그 보호반응에 의해서 프로톤산을 재생하는 증폭형 때문에 고감도를 달성할 수 있다. 또 감응기가 보호된 후는 알칼리 가용성기가 소실(상기의 반응식에서는 에스테르로 변화)하기 때문에, 레지스트 막의 노광부는 알칼리 불용으로 되고, 따라서 염기성 수용액으로 현상 후 네가티브 패턴을 형성할 수 있다. 또 본 발명에서는 중합체에서 생기는 극성변화를 이용하여 패턴형성을 행하고 있기 때문에, 팽윤이 없는 패턴을 얻을 수 있다.

본 발명의 레지스트 조성물에서 기재수지로서 사용하는 피막 형성성의 중합체는, 알칼리 가용성을 갖고, 염기성 수용액에 가용인 한에서 즉 알칼리가용성인 한에서 특히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하기로는 그것을 구성하는 모노머 단위의 적어도 하나가, (메타) 아크릴레이트계 모노머단위 즉, 아크릴레이트계 및 메타아크릴레이트계 모노머단위, 비닐 폐놀계 모노머단위, N- 치환말레이미드계 모노머단위, 스티렌계 모노머단위, 또는 노르보르넨으로 대표되는 다환성 지환식탄화수소 부분을 갖는 모노머단위이고, 더 바람직하기로는 그 다환성 지환식탄화수소 부분에 아다만틸기, 노르보르닐기 등으로 대표되는 구조를 가지고 있는 모노머단위이다. 또 이같은 피막형성성의 중합체는 알칼리가용성을 갖는 규소함유 중합체라도 좋다. 또 이 같은 피막형성의 중합체는 단독중합체라도 좋고, 그렇지 않으면 2성분 공중합체, 3성분

공중합체 등의 공중합체라도 좋다.

상기한 알칼리 가용성의 중합체가 공중합체의 형태를 갖는 경우, 알칼리 가용성기를 갖는 모노머단위의 중합 상대모노머단위는, 중합체가 현상액에 대하여 적합한 알칼리가용성을 보지할 수 있는 한 어떠한 구조를 가지고 있어도 좋다. 또 상기한 알칼리 가용성 중합체가 3성분 공중합체의 형태라도, 상기와 같이 중합체가 알칼리 가용성을 보지하고 있는 한 자유이며, 그와 같은 조합도 바람직하다. 또 이 경우 알칼리 가용성기를 갖는 제1모노머단위에 더하여 약한 알칼리 가용성기를 갖는 제2모노머단위를 함유하고 있어도 좋고, 또한 그와 같은 조합도 바람직하다. 상기한 알칼리가용성 중합체가 규소함유 중합체로서 복수종의 유닛으로 되는 경우도, 똑같이 중합체가 알칼리가용성을 보지하고 있는 한 자유이고, 또 약한 알칼리가용성기를 갖는 유닛을 함유하고 있어도 되며, 그와 같은 조합이 바람직하다.

알칼리 가용성 중합체가 특히 3성분 공중합체의 형태를 갖는 경우에 대하여 설명하겠다. 이와 같은 경우에는 공중합체의 제1모노머단위에 카본산으로 대표되는 강한 알칼리 가용성기를 갖고, 그 제2모노머단위에 예를 들면 락톤한 구조, 산무수물, 이미드한 구조 등을 갖는 약한 알칼리 가용성기를 사용할 수 있다. 이와 같은 경우에는, 강한 알칼리 가용성기와 약한 알칼리 가용기의 함유량을 콘트롤함으로써, 기재수지의 알칼리용해속도를 바람직한 값으로 조정하는 것이 용이하게 된다. 또 제3모노머단위에는 에칭내성을 갖는 관능기를 갖는 것을 사용하는 것도 가능하고, 그것은 레지스트로서 매우 바람직하다.

본 발명의 알칼리 가용성 중합체에 있어서, 알칼리 가용성기를 갖는 모노머단위가 차지하는 비율은, 수지 자체가 적합한 알칼리 가용성을 나타내는 한에 있어서는 관계가 없지만, 네가티브 레지스트로서 실현가능으로 생각되는 적합한 알칼리 용해속도(2.38% TMAH현상액에서의 용해속도는 100Å/s ~ 10000Å/s)를 얻는 것을 고려하면, 예를 들면 2성분 이상의 모노머단로 되는 중합체의 경우, 알칼리 가용성기를 갖는 모노머단위의 함유율은 5~95몰%의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하기로는 30~70몰%의 범위이다. 이 모노머단위의 함유율이 5몰%를 하회하면 카본산보다 산성도가 약한 알칼리 가용성기의 경우는, 알칼리 용해성이 불충분하기 때문에 만족한 패터닝은 불가능하게 된다. 또 반대로 95몰%를 상회하면, 카본산보다 산성도가 강한 알칼리 가용성의 경우는, 알칼리 가용성이 너무 강하기 때문에 염기성 수용액에의 용해속도가 너무 빨라서 패터닝이 곤란하게 된다. 따라서 사용하는 알칼리 가용성기의 산성도에 따라서 적합히 이 모노머단위의 함유율을 제어하는 것이 바람직하다.

또 알칼리 가용성 중합체에서 아세탈 보호화 비닐에테르 구조를 갖는 모노머단위가 차지하는 비율은, 수지 자체가 적합한 알칼리 가용성을 나타내고, 충분한 패터닝이 행하여지는 한에 있어서는 관계가 없으나, 노광 후의 가열(PEB)을 행한 후의 2.38% TMAH 현상액에서의 용해속도가 0~40 Å/s 정도로 되도록 반응할 수 있는 함유율로 제어하는 것이 요망된다. 예를 들면 2성분 이상의 모노머로 되는 중합체의 경우, 알칼리 가용성기를 갖는 모노머단위의 함유율은 5~95몰%의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하기로는 30~70몰%의 범위이다.

또 상기한 바와 같이 아세탈 보호화 비닐에테르 구조를 갖는 화합물을 첨가제로서 레지스트 중에서 사용하는 것도 바람직하지만, 그러한 경우는 기재수지로서 사용하는 피막형성성의 중합체의 알칼리용해속도에 크게 의존하나, 상기한 적합한 알칼리 용해속도를 갖는 중합체에 대하여는 1~80중량%(wt%)의 함유량이 추장된다. 보다 바람직하기로는 10~40중량%의 범위이다.

더 구체적으로 설명하면, 본 발명의 레지스트 조성물이어서 기재수지로서 사용되는 알칼리 가용성 중합체는 상기한 바와 같은 조건은 특히 적합한 알칼리 가용속도를 갖는 등의 조건을 충족시키는 한에 있어서는, 특히 한정되는 것은 아니

지만, 노볼락 레지스트 정도의 드라이 에칭내성을 얻는 것을 고려한 경우, 다환성 지환식탄화수소계 화합물을 에스테르기에 갖는 아크릴레이트계 모노머단위나 메타아크릴레이트계 모노머와의 중합체, 비닐페놀계 중합체, N- 치환 말레이미드계 중합체, 스티렌계 중합체, 노르보르네계 중합체 등이 바람직하다. 특히 아크릴레이트계 중합체, 메타크릴레이트계 중합체, 노르보르네계 중합체 등은 노광광원으로서 심자외선, 특히 250nm 이하의 파장을 갖는 광원을 사용하는 경우에 그 파장의 광의 흡수가 적다는 등의 중요한 특징을 가지므로 유리하게 사용할 수 있다. 환연하면 심자외선을 노광광원으로 하는 경우에는 일반적으로 심자외영역의 광을 크게 흡수하는 방향족환이나 공역 2중결합 등의 물흡광계수가 큰 발색단을 포함하지 않은 구조를 갖는 중합체를 사용하는 것이 요망된다.

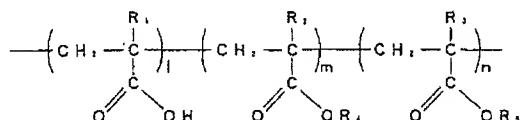
또 피처리 기판의 형상이나 요구되는 가공정밀도 등에 의해서 노볼락 레지스트를 상회하는 드라이 에칭내성이 필요로 되는 경우도 있다. 예를 들면 피처리 기판에 단차가 있고, 일반적인 단층레지스트로는 대응할 수 없는 경우가 이에 상당한다. 이와 같은 경우에는 감광성을 갖지 않은 평탄화용의 하층 레지스트와, 감광성을 갖는 규소함유의 상층 레지스트로 되는 2층 레지스트법을 적용함으로써 미세가공을 할 수 있다. 2층 레지스트법은 주지하는 바와 같이 상층 레지스트를 패터닝한 후, 얻어진 레지스트 팬턴을 하층 레지스트에 에칭에 의해서 전사하고, 더 계속해서 얻어진 고아스펙트비의 패터닝을 마스크로서, 피처리 기판의 미세가공을 행하는 방법이다. 이와 같은 경우에는 본 발명의 레지스트 조성을 이어서 기재수지로서 사용되는 알칼리 가용성 중합체는 규소함유 중합체, 즉 실록산중합체, 폴리실란 중합체 등이 바람직하다. 실록산 중합체나 폴리실란 중합체 등도, 노광광원으로서 심자외선, 특히 250nm 이하의 파장을 갖는 광원을 사용하는 경우에 그 파장의 광의 흡수가 적다는 등의 중요한 특징을 갖기 때문이다.

특히 ArF엑시머 레이저와 같은 극단파장 영역의 노광파장을 광원으로서 사용하는 경우에는, 드라이에칭 내성과 함께 당해 파장(193nm)에 있어서의 투명성이 필요하게 되므로, 상기한 바와 같이 드라이에칭 내성이 높은 아다만틸, 노르보르닐기 등으로 대표되는 것과 같은 다환성 지환식 탄화수소구조를 함유하는 에스테르기를 갖는 중합체, 특히 아크릴레이트계, 메타크릴레이트계 중합체 또는 노르보르네계 중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 규소함유 중합체에 대하여도 똑 같다.

상기한 바와 같은 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트계 중합체 및 기타의 알칼리 가용성 중합체의 분자량(중량 평균분자량, M_w)은 넓은 범위에서 변경가능하지만, 통상 2,000~ 1,000,000의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하기로는 3,000~ 50,000의 범위이다.

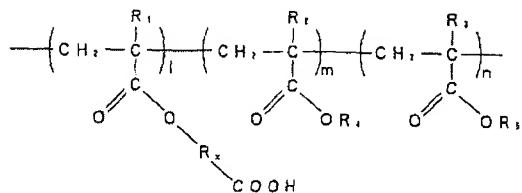
본 발명의 실시에서 유리하게 사용할 수 있는 알칼리 가용성 중합체는, 이하에 열거하는 것에 한정되는 것은 아니지만, 다음과 같은 중합체를 포함한다. 또 식 중의 j, K, l, m, 및 n는 각각 상기한 중량평균분자량을 얻는데 필요한 모노머단위(반복단위)의 수이고, R_1 ~ R_3 은 특히 지적하지 않는 한 임의의 치환기, 예를 들면 수소원자, 할로겐원자(염소, 쥐소 등), 저급알킬기(메틸기, 에틸기 등), 시아노기, 기타이고, 각각 동일하거나 달라도 좋다.

(1) 아크릴레이트계 또는 메타크릴레이트계 중합체



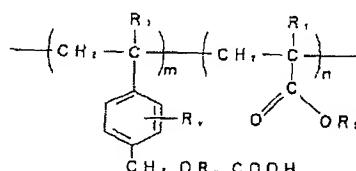
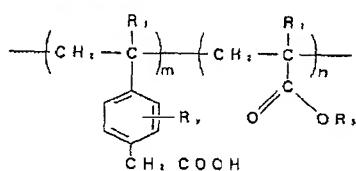
상기 구조식에 있어서, R_4 는 예를 들면 락톤환으로 대표되는 것과 같은 약한 알칼리 가용성기를 나타내지만, 이것을 함유한 모노머단위는 알칼리 용해속도가 네가티브 레지스트의 기재 수지로서 적합한 값을 나타내는 한, 필수의 단위는 아니다. R_5 는 아세탈로 보호된 비닐에테르 구조를 갖는 단위를 나타낸다.

상기한 구조 이외에 다음 식으로 나타낸 것과 같이 알칼리 가용성인 카본산을 갖는 에스테르기를 함유하는 구조의 것이라도 물론 좋다.



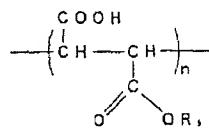
상기 구조식에 있어서, R_1 및 R_2 는 각각 상기 정의와 같다. R_x 는 임의의 구조를 가질 수가 있으나, 다환성 치환족의 구조를 갖는 것이 바람직하다.

(2) 이하에 나타낸 것과 같은 스티렌계 단위를 알칼리 가용성기로서 함유한 중합체

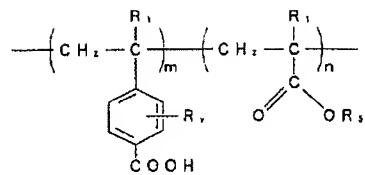


상기 구조식에서 R_y 는 임의의 치환기를 나타낸다. R_x 는 상기와 같이 선택하는 것이 바람직하다.

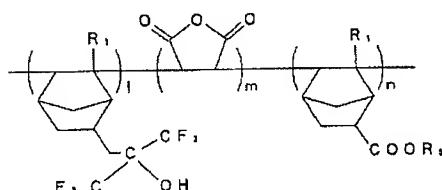
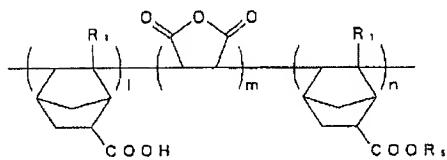
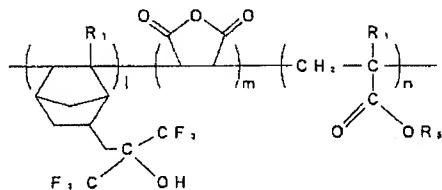
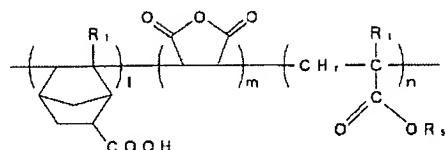
(3) 이하에 나타낸 것과 같은 푸마르산계 단위를 알칼리 가용기로서 함유한 중합체



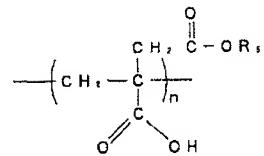
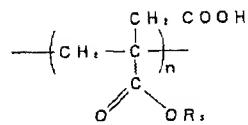
(4) 이하에 나타낸 것과 같은 비닐안식향산계 단위를 알칼리 가용성기로서 함유한 중합체



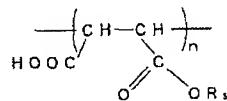
(5) 아래에 나타낸 것과 같은 노르보르난계 단위나 그 유도체를 알칼리 가용성기로서 함유한 중합체



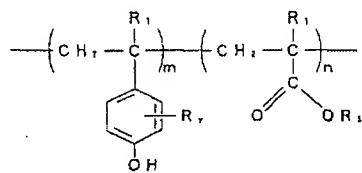
(6) 아래에 나타낸 것과 같은 이타콘산계 단위를 알칼리 가용성기로서 함유한 중합체



(7) 이하에 나타낸 것과 같은 말레인산계 단위를 알칼리가용성기로서 함유한 중합체

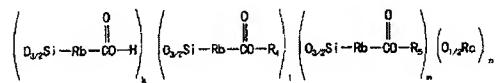
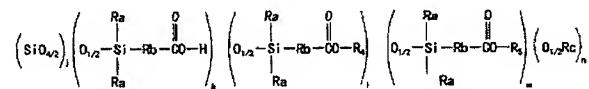


(8) 이하에 나타낸 것과 같은 비닐페놀계 단위를 알칼리 가용성기로서 함유한 중합체



또 이들 중합체는 앞에서도 설명한 바와 같이, 기타의 적당한 모노머단위와 조합하여 임의의 공중합체(3성분 이상의 것도 포함함)를 구성하고 있어도 좋다.

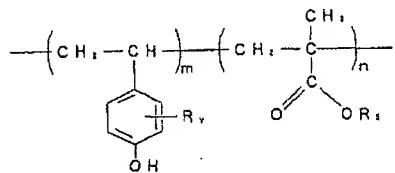
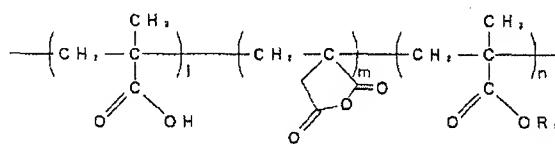
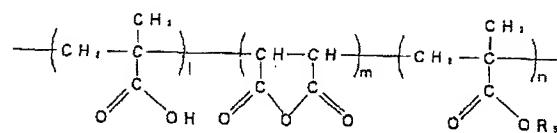
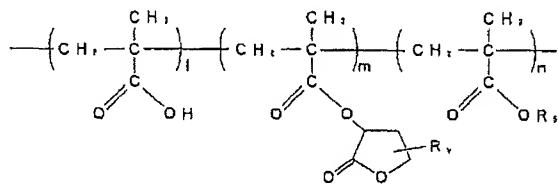
(9) 이하에 나타낸 것과 같은 실록산계 단위를 알칼리 가용성기로서 함유한 규소함유 중합체:

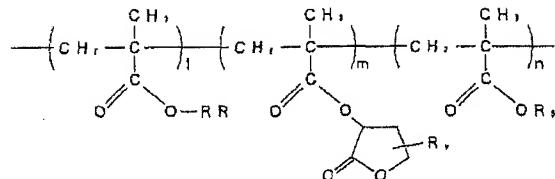
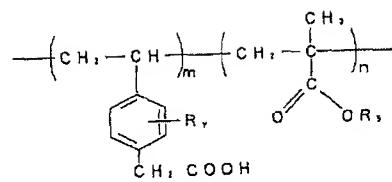


상기 식에 있어서, R_a 는 1가의 탄화수소기 C_nH_{2n-1} (식중, n 은 1~3의 정수이다), 예를 들면 메틸기 등을 나타내고, R_b 는 2가의 탄화수소기- C_nH_{2n} - (식중, n 은 2~5의 정수이다), 예를 들면 에틸렌기 등을 나타내고, R_c 는 수소원자, 1가의 탄화수소기- C_nH_{2n+1} (식중, n 은 1~3의 정수이다), 예를 들면 메틸기 등 또는 트리오르가노실릴기를 나타낸다. 또는 식중의 R_4 는 상기한 바와 같이 예를 들면 락톤환으로 대표되는 것과 같은 약한 알칼리 가용성기를 나타내나, 이것을 함유한 모노머단위는 알칼리 가용속도가 네가티브 레지스트기재 수지로서 적합한 값을 나타내는 한 필수의 단위는 아니다. R_5 는 아세탈로 보호된 비닐에테르 구조를 갖는 단위를 나타낸다.

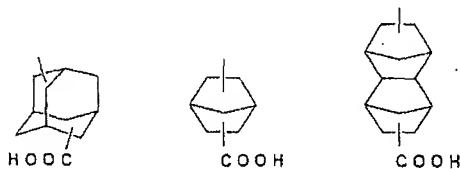
이들의 규소함유 중합체도 기타의 유용한 알칼리 가용성 중합체와 똑같이, 상기한 이외의 임의의 치환기를 필요에 따라서 갖고 있어도 좋고, 또는 기타의 적당한 규소함유단위를 조합하여 임의의 구조를 갖고 있어도 좋다.

본 발명에 있어서, 사용할 수 있는 알칼리 가용성 중합체는 더 상세하게 설명하면, 예를 들면 이하에 나타낸 것이다.



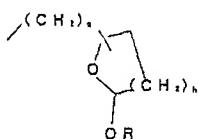


상기 식에서 PR는 예를 들면, 이하에 나타낸 것과 같은 치환기를 나타낸다.

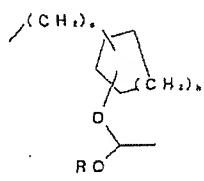


상기 식에 R_5 , R_y 및 R_6 는 각각 상기 정의와 같다.

또 상기한 알칼리 가용성 중합체는 어디까지나 일레이며, 이들 구조에 한정되는 것은 아니다. 또 상기 식에 있어서, R_y 및 R_6 는 상기한 것과 같다. 상기의 구조식에서 R_5 로서 유리하게 사용할 수 있는 관능기에는 예를 들면 이하에 드는 구조의 것이 포함된다.



상기 식으로 나타낸 관능기는 환상에테르류이고, 식 중의 g 및 h 는 1~6의 정수이고, R의 정의는 상기와 같다.



상기 식으로 나타낸 관능기는 지환식 에테르류이고, 이 지환구조가 복합된 이른바 다환성 지환족이라도 물론 상관없다. 또 식 중의 g, h 및 R의 정의는 상기와 같다.

본 발명에서 사용하는 알칼리 가용성 중합체는, 고분자화학에서 일반적으로 사용되고 있는 중합법을 사용하여 제조할 수 있다. 예를 들면 소정의 모노머성분을 프리 래디칼개시제로서 AIBN (2, 2'-아조비스이소부티로니트릴)의 존재하에서 가열함으로써 유리하게 제조할 수 있다. 또 메타크릴레이트계 중합체 이외의 알칼리 가용성 중합체도, 똑같이 통상의 방법에 따라서 유리하게 제조할 수 있다.

또 메타크릴레이트계 중합체는 심자외 영역에서 높은 투명성을 가짐은 잘 알려져 있으며, 상기한 수지와, 첨가하는 비닐에테르화합물이나 엑폭시화합물 구조에 있어서, 190~250nm의 파장범위에서 흡광계수가 큰 발색단을 함유하지 않는 구조를 적당히 선택하면, 적당량의 PAG (광산화생제)와 조합하여 심자외선을 사용한 노광에도 유리하게 대응할 수 있는 고감도의 레지스트로 된다. 또 실록산 중합체 등은 심자외영역에서 보다 높은 투명성을 갖는 메타크릴레이트계 중합체와 같이, 심자외선을 사용한 노광에 유리하게 대응할 수 있는 고감도의 레지스트로 된다.

상기한 바와 같은 알칼리 가용성 중합체에는, 아세탈에 의해서 보호된 비닐에테르 구조가 함유되고, 산축매 반응에 의해서 알칼리 가용성기가 보호된다. 그 보호반응에 의해서 프로톤산을 재생할 수 있기 때문에 고감도를 달성할 수 있다. 또 보호반응 후에는 알칼리 가용성기가 소실되므로, 레지스트 막의 노광부는 염기성 수용액에 불용으로 되고, 따라서 현상에 의해서 미노광부가 용해된 네가티브 패턴이 얻어진다. 이 경우 기재수지에서 생기는 극성변화를 이용하고 있기 때문에, 팽윤이 없는 패턴을 얻을 수 있는 등의 이점이 있다.

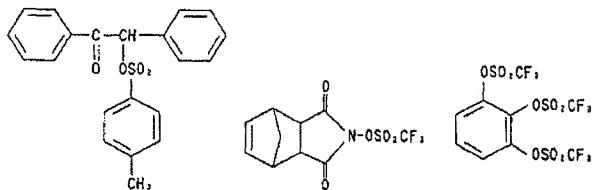
본 발명의 화학증폭형 레지스트에 있어서, 상기한 것과 같은 산감응성 중합체와 조합하여 사용되는 광산발생제(PAG)는, 레지스트 화학에서 일반적으로 사용되고 있는 PAG, 즉 자외선, 원자외선, 진공자외선, X선 등의 방사선의 조사에 의해서 프로톤산이 생기는 물질을 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용할 수 있는 PAG는 이하에 열거하는 것에 한정되는 것은 아니지만, 다음과 같은 것을 포함한다.

(1) 오늄 염류:

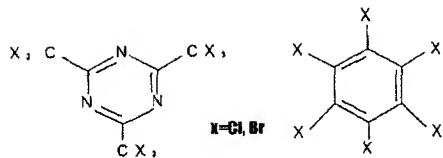


상기 식에 있어서, R^+ 는 치환 또는 비치환의 방향족환, 지환식 기를 나타내고, X는 BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $CF_3SO_3^-$, ClO_4^- 등을 나타낸다.

(2) 설폰산 에스테르류:



(3) 할로겐화 물류:



이들의 PAG 이외에 필요하면, 예를 들면 일본 특개평9- 90637호 공보 및 일본 특개평9- 73173호 공보에 개시된 PAG를 사용하여도 좋다.

상기한 바와 같은 PAG는 본 발명의 레지스트 조성물 중에서 여러 가지 양으로 사용할 수 있다. PAG의 사용량은 그것이 노광광원에 노출된 후 발생하는 산의 강도에 의존하지만, 통상 0.1~ 50 질량%(중합체의 중량에 대한 백분률)이 추장되지만, 보다 바람직하기로는 1~ 15질량%의 범위이다. 또 본 발명의 레지스트 조성물에서는, 노광파장에 있어서의 흡광도가 $1.75\mu m^{-1}$ 이하로 되도록, 중합체 및 PAG의 구조 및 PAG의 사용량을 고려하는 것이 바람직하다.

본 발명의 레지스트 조성물은, 통상 상기한 알칼리 가용성 중합체, 비닐에테르계 화합물(에폭시화합물을 더 가하여도 좋다), 및 PAG를 적당한 유기용매에 용해하여 레지스트 용액의 형태로 유리하게 사용할 수 있다. 레지스트용액의 제조에 유용한 유기용매는 젖산에틸, 메틸아밀케톤, 메틸- 3- 메톡시프로피오네이트, 에틸- 3- 에톡시프로피오네이트, 프로필렌글리콜메틸에테르 아세테이트 등이 있지만, 이를 용매만으로 한정되지 않는다. 특히 알칼리 가용성 중합체로서 규소함유 중합체를 사용하는 경우에는 상술한 바와 같은 각종의 유기용매에 대하여 메틸이소부틸케톤, n- 부틸에테르 또는 그들의 혼합물을 포함한 군에서 선택된 유기용매로 용해하여 용액의 형태로 제공할 수 있다. 또 이들의 용매는 단독으로 사용하여도 좋지만, 필요에 따라서 2종류 이상의 용매를 혼합 사용하여도 좋다. 이들 용매의 사용량은 특히 한정되지 않으나, 스픬 도포 등의 도포에 적당한 점도 및 소망하는 레지스트 막 두께를 얻는데 충분한 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

또 본 발명의 레지스트 용액에는, 필요에 따라서 상기한 바와 같은 용매(주용매)에 대하여 보조용매를 사용하여도 좋다. 보조용매는, 용질의 용해성 및 용액의 도포 균일성에 따라서는 필요하지 않으나, 용해도가 낮은 용질을 사용한 경우나 도포 균일성이 소망하는 상태가 아닌 경우에, 통상 주용매에 대하여 1~ 30중량%의 범위로 첨가하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하기로는 10~ 20중량%이다. 유용한 보조용매의 예는, 이하에 한정되는 것은 아니지만, 초산부틸, γ - 부티롤락톤, 프로필렌글리콜메틸에테르 등이다. 이들의 보조용매도, 주용매와 마찬가지로, 단독으로 사용하여도 좋고, 그렇지 않으면 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 좋다.

본 발명의 레지스트 조성물은 노광광원의 파장(180~ 300nm)에 있어서의 흡광도는 $1.75\mu m^{-1}$ 이하가 바람직하다. 이와 같은 흡광도를 갖는 레지스트 조성물에서 충분한 패터닝특성을 얻을 수 있기 때문이다.

또 본 발명은 또 하나의 면에 있어서, 네가티브한 레지스트 패턴을 형성하는 방법으로서 하기의 공정:

본 발명의 레지스트 조성물을 피처리 기판 위에 도포하고, 형성된 레지스트 막을 상기 레지스트 조성물의 광산발생제의 분해를 유기할 수 있는 결상용 방사선으로 선택적으로 노광하고,

노광 후의 레지스트 막을 염기성 수용액으로 현상함을 포함하여 되는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴의 형성방법이다.

본 발명에 의한 레지스트 패턴의 형성방법이어서, 피처리 기판 위에 형성된 레지스트 막은, 그것을 선택적 노광공정에 제공하기 전과 그 후에, 가열처리하는 것이 바람직하다. 즉 본 발명에서는 레지스트 막을 그 노광전에 프리베이크처리하는 동시에, 노광 후 현상하기 전에, PEB(노광 후 베이크처리)하는 것이 바람직하다. 이들의 가열처리는 통상의 방법에 따라서 유리하게 실시할 수 있다.

본 발명의 네가티브 레지스트 패턴의 형성은, 통상 다음과 같이 실시할 수 있다.

우선 피처리 기판 위에 본 발명의 레지스트 조성물을 도포하여 레지스트 막을 형성한다. 피처리 기판은, 반도체장치, 기타의 장치에서 통상 사용되고 있는 기판일 수 있으며, 그 몇 가지 예로서 실리콘 기판, 유리 기판, 비자성세라믹 기판 등을 들 수 있다. 또 이들 기판 위쪽에는, 필요에 따라서 추가의 층, 예를 들면 실리콘화막층, 배선용 금속층, 층간절연막층, 자성막 등이 존재하여도 좋고, 또 각종의 배선, 회로 등이 만들어져 있어도 좋다. 또 이들의 기판은 그에 대한 레지스트 막의 밀착성을 높이기 위해서, 통상의 방법에 따라서 소수화 처리되어 있어도 좋다. 적당한 소수화처리제로서는 예를 들면, 1,1, 1, 3, 3, 3- 헥사메틸디실라잔(HMDS) 등을 들 수 있다.

레지스트 조성물의 도포는, 상기한 바와 같이 그것을 레지스트 용액으로서 비처리 기판 위에 도포할 수 있다. 레지스트 용액의 도포는 스픈 도포, 를 도포, 딥 도포 등의 상용의 방법이 있으나, 특히 스픈 도포가 유용하다. 레지스트 막 두께는 약 0.1 ~ 200 μ m의 범위가 추장되지만, KrF나 ArF 등의 엑시머 레이저로의 노광의 경우는, 0.1~ 1.5 μ m의 범위가 추장된다. 형성되는 레지스트의 막 두께는, 그 용도 등의 요인에 따라서 넓게 변경할 수 있다.

기판 위에 도포된 레지스트 막은, 그것을 결상용 방사선으로 선택적으로 노광하기 전에 약 60~ 180°C의 온도로 약 30 ~ 120초 동안 프리베이크하는 것이 바람직하다. 이 프리베이크는 레지스트 프로세스에서의 상용의 가열수단을 사용하여 실시할 수 있다. 적당한 가열수단으로서는, 예를 들면 핫 플레이트, 적외선 가열오븐 등을 들 수 있다.

이어서 프리베이크 후의 레지스트 막을 상용의 노광장치에서 결상용의 방사선으로 선택적으로 노광한다. 적당한 노광장치는 시판의 자외선(원자외선, 심자외선) 노광장치, X선 노광장치, 전자빔 노광장치, 기타이다. 노광조건은 그때마다 적당한 조건을 선택할 수 있으나, 특히 본 발명에서는, 앞에서도 언급한 바와 같이, 엑시머 레이저(파장 248nm의 KrF 레이저, 파장193nm의 ArF 레이저, 파장 157nm의 F₂ 레이저 등)를 노광광원으로서 유리하게 사용할 수 있다. 부언하면 본원 명세서에서는 "방사선" 이란 말을 사용한 경우, 이들의 어떠한 광원으로부터의 방사선도 의미하는 것으로 한다.

또 이 노광공정은 위상 시프트 마스크나 레빈손형 마스크를 거쳐서 행하는 것이 유리하다. 이들의 마스크를 본 발명의 네가티브형 레지스트와 조합하여 사용하면 미세한 패턴을 팽윤없이 그릴 수 있기 때문이다.

노광 후의 레지스트 막을 PEB(노광 후 베이크처리)에 제공함으로써, 산을 측매로 한 알칼리 가용성기의 보호반응이 생기도록 한다. 이 노광 후 베이크는 보호 반응이 충분히 일어나는 범위이면 앞에서의 프리베이크와 똑같이 하여 행할 수 있다. 예를 들면 베이크 온도는 약 60~ 180°C의 온도에서 약 30~ 120초 동안 행할 수 있으나, 소망하는 패턴 사이즈, 형상 등에 따라서 조절하는 것이 바람직하다.

PEB의 후, 레지스트 막을 현상액으로서의 염기성 수용액으로 현상한다. 이 현상에는 스픈 디벨로퍼, 딥 디벨로퍼, 스프레이 디벨로퍼 등의 상용의 현상장치를 사용할 수 있다. 여기서 현상액으로서 사용되는 염기성 수용액은 수산화칼륨 등으로 대표되는 주기율표의 I, II족에 속하는 금속 수산화물의 수용액이나, 수산화테트라알킬암모늄 등의 금속이온을 함유하지 않는 유기기의 수용액을 들 수 있으나, 보다 바람직하기로는 수산화테트라메틸암모늄(TMAH)의 수용액이다. 현상효과의 향상을 위해서 예를 들면 계면활성제와 같은 첨가물을 현상액에 가하여도 좋다. 현상의 결과로서 레지스트 막의 미노광 영역이 용해제가 되어, 노광 영역만이 네가티브 레지스트 패턴으로서 기판 위에 잔류된다.

본 발명은, 또 본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물을 사용한 전자 디바이스의 제조방법, 그에 의해서 제조되는 전자 디바이스에 있다. 여기서 전자 디바이스란 반도체장치나, 자기 기록 헤드 등을 포함한 광범한 전자기기를 의미하고, 특정 구조의 기기에 한정되는 것은 아니다. 적당한 전자 디바이스의 예는 이하에 열거하는 것에 한정되는 것은 아니지만, 집적회로 디바이스, 자기헤드, 자기센서, LCD, PDP, 유기EL, 무기EL 등의 표시디바이스, SAW필터 등의 기능 디바이스를 포함한다. 또 여기서 사용하는 네가티브형 레지스트 조성물은, 더 설명할 것도 없이, 먼저 여러 가지 면에서 설명한 각종의 네가티브형 레지스트 조성물(본 발명에 의한)을 포함한다.

본 발명의 전자 디바이스의 제조방법은, 본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물에 유래하는 레지스트 패턴을 마스킹수단으로서 사용하고, 그 하지의 기판이나 박막을 선택적으로 제거하여 사전에 정해진 기능성 요소층을 형성하는 공정을 포함한 것을 특징으로 한다. 피처리 기판의 선택적인 제거에는 바람직하기로는 에칭법이 사용된다.

여기서 에칭에 의해서 선택적으로 제거되는 하지의 기판이나 박막은, 앞에서 레지스트 패턴의 형성에서도 언급한 바와 같이, 총칭하여 「피처리 기판」이라고 한다. 즉 피처리 기판이란, 반도체장치나, 자기기록 헤드 그리고 기타의 전자 디버스의 제조에 있어서에서 에칭에 제공되는 모든 기판 또는 박막을 의미한다. 적당한 피처리 기판의 예는, 이하에 열거하는 것에 한정되는 것은 아니지만 실리콘 기판 GaAs 기판, 등의 반도체 기판이나, 화합물 반도체, 알루미나(Al_2O_3) 등의 절연성 결정 기판 이외에 다음과 같은 각종의 박막이 있다.

PSG, TEOS, SiON, TiN, 아모르퍼스 카본, Al- Si, Al- Si- Cu, WSi 등의 금속 실리사이드, 폴리 실리콘(Poly- Si), 아모르퍼스 실리콘, SiO_2 , GaAs, TiW, 기타.

또는 Cu, Co, FeMn, NiFe, LaSrMnO 등을 포함한(거대) 자기저항효과 막도 피처리 기판의 범주에 포함된다.

또 본 발명의 전자 디바이스의 제조방법에 의하면, 피처리 기판이 패턴화된 층의 상태로 잔류되나, 이와 같은 패턴화된 층은, 그것이 포함되는 전자 디바이스에서 소정의 작용효과를 나타내므로, 본원 명세서에서는 특히 「기능성요소층」이라 한다.

본 발명에 의한 전자 디바이스의 제조방법은, 바람직하기로는 하기의 공정:

본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물을 피처리 기판 위에 도포하고,

형성된 레지스트 막을 상기 레지스트 조성물의 광산발생제의 분해를 유기할 수 있는 결상용 방사선으로 선택적으로 노광하고,

노광 후의 레지스트 막을 염기성 수용액으로 현상하여 레지스트 패턴을 형성하고,

상기 레지스트 패턴을 마스킹수단으로서, 그 하지의 상기 피처리 기판을 에칭에 의해서 선택적으로 제거하여 사전에 정해진 기능성 요소층을 형성함에 따라서 실시할 수 있다.

레지스트 막의 노광 공정에서 사용되는 결상용 방사선은, 이미 설명한 바와 같이, 반도체장치 등의 제조에서 레지스트 프로세스에서 사용되는 모든 광원을 의미하고, 구체적으로는 g선, i선 등의 수온 램프, KrF, ArF를 비롯한 엑시머 레이저, 전자선, X선 등이 있다.

또 위상시프트 마스크나 레벤손형 마스크를 노광시에 사용하는 것이 미세한 패턴을 그리는데 유리하다.

또 본 발명에 의하면, 본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물에 유래하는 레지스트 패턴을 마스킹수단으로서 사용하고, 그 하지의 피처리 기판을 선택적으로 제거함으로써 형성된, 패턴화된 층(기능성 요소층)이 임의의 위치에 갖춰져 있는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스도 제공된다.

계속해서 본 발명의 전자 디바이스와 그 제조방법을, 특히 반도체장치 및 자기기록 헤드를 예로서 설명하겠다.

본 발명에 의한 반도체장치의 제조방법은 바람직하기로는, 하기의 공정:

본 발명의 레지스트 조성물을 피처리 기판 위에 도포하고,

형성된 레지스트 막을 상기 레지스트 조성물의 광산발생제의 분해를 유기할 수 있는 결상용 방사선으로 선택적으로 노광하고,

노광 후의 레지스트 막을 염기성 수용액으로 현상하여 레지스트 패턴을 형성하고,

상기 레지스트 패턴을 마스킹수단으로서, 그 하지의 상기 피처리 기판을 에칭에 의해서 제거함에 따라서 실시할 수 있다.

이 반도체장치의 제조방법이어서, 레지스트 막의 형성공정, 방사선에 의한 선택적 노광공정, 레지스트 패턴의 형성공정은, 각각 앞에서 설명한 본 발명의 레지스트 패턴의 형성방법에 따라서 유리하게 실시할 수 있다.

계속해서 레지스트 패턴의 에칭공정은, 통상의 방법의 방법에 따라서 웨트 에칭 또는 드라이 에칭으로 실시할 수 있으나, 근년에 있어서의 미세화의 가일층의 진보나 무공해화 등의 관점에서, 드라이 에칭으로 실시하는 것이 유리하다. 드라이 에칭은 주지한 바와 같이, 기상 중에서 피처리 기판을 에칭하는 것이며, 또 적당한 드라이 에칭은 예를 들면, 폴라스마 에칭, 예를 들면 반응성이온 에칭(RIE), 반응성 이온빔 에칭(RIBE), 이온빔 에칭 등이다. 이들 드라이 에칭은 상업적으로 입수 가능한 에칭장치를 사용하여, 소정의 조건하에서 실시할 수 있다.

본 발명 방법에 의해서 형성되는 레지스트 패턴은, 통상 상기한 바와 같이 하지의 피처리 기판을 선택적으로 에칭 제거할 때의 마스킹수단으로서 유리하게 이용할 수 있으나, 그 레지스트 패턴이, 특성 등에 관한 소정 요건을 충족시키는 것 이면, 반도체장치의 하나의 기능성 요소층으로서, 예를 들면 절연막 그 자체로서 이용할 수 있다.

여기서 「반도체장치」란, 그것을 본원 명세서에서 사용한 경우, 반도체장치 일반을 지칭하며 특히 한정되는 것은 아니다. 전형적인 반도체장치는 이 기술분야에서 일반적으로 인식되고 있는 것과 같이, IC, LSI, VLSI 등의 반도체 집적회로 일반 또는 기타 관련의 디바이스이다.

더 구체적으로 설명하면, 반도체장치의 전형예인 MOS 트랜지스터는 본 발명에 따르면, 예를 들면 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.

먼저 실리콘 기판 위에 트랜지스터의 구성에 필요한 게이트산화막, 폴리실리콘 막, WSi 막을 순차 박막으로 성막 한다. 이들 박막의 형성에는 열산화, 화학증착법(CVD법) 등의 상용의 박막 형성법을 사용할 수 있다.

이어서 WSi 막 위에 본 발명의 레지스트 조성물을 도포하여 소정의 막 두께를 갖는 레지스트 막을 형성한다. 이 레지스트 막에, 그 패터닝에 적합한 방사선을 선택적으로 노광하고, 또 노광부를 용해제거하기 위해서 염기성 수용액으로 현상한다. 더 상세하게는, 지금까지의 일련의 공정은 레지스트 패턴의 형성에 관하여 앞에서 설명한 바와 같이 하여 실시할 수 있다.

게이트 전극구조를 형성하기 위해서 상기와 같이 하여 형성된 레지스트 패턴을 마스크로 하여 그 하지의 WSi 막과 또 그 아래의 폴리실리콘 막을 동시에 드라이 에칭한다. 또 폴리 실리콘 막 및 WSi 막으로 되는 게이트 전극을 이와 같이 하여 형성한 후, 이온주입에 의해서 인을 주입하여 LDD구조의 N⁻ 확산층을 형성한다.

계속하여 앞에서의 공정에서 사용한 레지스트 패턴을 게이트 전극으로부터 박리제거한 후, CVD법에 의해서 기판의 표면에 산화막을 전면적으로 형성하고, 또 형성된 CVD산화막을 이방성 에칭하여, 폴리실리콘 막 및 WSi 막으로 되는 게이트 전극의 측벽부에 사이드 월을 형성한다. 또 계속해서 WSi 막과 사이드 월을 마스크로서 이온주입을 행하여 N⁺ 확산층을 형성하고, 게이트 전극을 열산화 막으로 피복한다.

최후로 기판의 최상층에 층간 절연막을 CVD법에 의해서 전면적으로 형성하고, 본 발명의 레지스트 조성물을 재차 도포하여 선택적으로 에칭하고, 배선 형성부에 훌 패턴(레지스트 패턴)을 형성한다. 또 이 레지스트 패턴을 마스크로 하여 하지의 층간 절연막을 에칭하여, 컨택트 훌을 개공(開孔)한다. 이어서 형성된 컨택트 훌에 알루미늄(AI) 배선을 매립한다. 이와 같이 하여, N채널의 미세한 MOS 트랜지스터가 완성된다.

본 발명은 상기한 바와 같은 반도체장치에 추가하여, 자기기록 헤드도 전자 디바이스의 1형태로서 포함한다. 즉 본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트 프로세스를 실시함으로써, 고성능으로 박막의 자기기록 헤드를 제공할 수 있다. 자기기록 헤드는, 자기 디스크장치, 자기 테이프장치 등의 자기 기록재생장치에서 유리하게 사용할 수 있다.

본 발명에 의한 자기기록 헤드의 제조방법은, 바람직하기로는 하기의 공정:

본 발명의 레지스트 조성물을 피처리 기판 위에 도포하고,

형성된 레지스트 막을 상기 레지스트 조성물의 광산발생제의 분해를 유기할 수 있는 결상용 방사선으로 선택적으로 노광하고,

노광 후의 레지스트 막을 염기성 수용액으로 현상하여 레지스트 패턴을 형성하고,

상기 레지스트 패턴을 마스킹수단으로 하여, 그 하지의 상기 피처리 기판을 에칭에 의해서 제거하여 기능성 요소층을 형성함에 따라서 실시할 수 있다.

자기기록 헤드에 대하여 설명하면, 근년의 자기 디스크장치 등의 자기 기록재생장치의 소형화, 고기록 밀도화의 진행에 수반되어, 그와 같은 장치의 재생용 헤드로서, 자기 기록매체로부터의 신호자계의 변화를 전기저항률의 변화로 변환가능한 자기 저항 효과를 이용한 헤드(이른바 MR헤드)가 널리 사용되고 있다. 그리고 MR헤드 중에서도, 자기 기록매체의 이동속도에 의존하지 않고, 높은 출력이 얻어지는 GMR 헤드가 주목되고 있다. 특히 스핀밸브 자기저항효과를 이용한 스핀밸브 헤드는, 비교적 용이하게 제조할 수 있고, 또한 저자장에서의 전기저항의 변화율이 다른 MR헤드에 비해서 크기 때문에, 이미 실용화되어 있다. 본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물은, 이들 각종의 박막자기 헤드의 제조에 있어서, 헤드를 구성하는 기능성 요소를 박막으로 미세하게 패터닝하는데 유리하게 사용할 수 있다.

또 스핀밸브 헤드는 통상 주지한 바와 같이, 자기저항 효과 막(스핀밸브 막)과, 스핀밸브 막에 전기적으로 접합된 것으로서, 신호 검지영역을 확정하고 또한 신호검지 영역에 신호 검지전류를 흘리는 한쌍의 전극과, 스핀밸브 막에 대하여 종(縱) 바이어스 자계를 인가하는 한쌍의 종 바이어스 자계 인가층을 구비하고 있다. 종 바이어스 자계인가층은, 통상 CoPt, CoPtCr 등의 경자성 박막으로 형성되어 있다. 이와 같이 경자성 박막으로 되는 종 바이어스 자계인가층을 스핀밸브 헤드의 감자부(신호 검지영역) 이외의 부분에, 그것이 스핀밸브 막의 양측 또는 상측에 위치하도록 배치함으로써, 스핀밸브 막의 프리 자성층의 자벽이동에 기인하는 벌크 하우젠 노이즈를 억제할 수 있고, 따라서 노이즈가 없는 안정된 재생파형을 얻을 수 있다.

또 스핀밸브 막은 통상 하지층 위에, 순차 프리자성층, 비자성 중간층, 핀드 자성층, 규칙계 반강자성층을 적층한 구성을 갖고 있다. 이와 같은 층구성을 채용함으로써, 비자성 중간층을 거쳐서 적층된 2개의 자성층(프리 자성층 및 핀드 자성층)의 자화방향이 이룬 각도를 조절함으로써, 전기저항을 소망과 같이 변화시킬 수 있다.

더 구체적으로 설명하면 스핀밸브 막은, 통상 AITiC 기판, 즉 TiC기체의 표면에 알루미나 막이 형성되어서 되는 기판 위에 형성된다. 최하층의 하지층에는, Ta막 등이 사용된다. Ta막은, 프리자성층에 양호한 결정성을 부여할 수 있는 효과가 있기 때문이다. Ta막이나 기타의 하지층은 통상 스퍼터링법, 증착법, 화학적기상퇴적법(CVD법) 등의 상용의 성막법을 사용하여 형성할 수 있다.

프리 자성층은, 임의의 연자성의 재료로 형성할 수 있다. 예를 들면, 프리 자성층의 형성에 일반적으로 사용되고 있는 CoFe합금을 사용하여도 좋다. 또 이에 한정되는 것은 아니지만, 바람직하기로는 면심입방(面心立方) 격자구조를 갖춘 ($Co_y Fe_{100-y}$)_{100-x} Z_x 합금(식중 Z는 Co 및 Fe 이외의 임의의 원소를 나타내고, 바람직하기로는 봉소B 또는 탄소C이고, x 및 y는 각각 원자분률at%를 나타낸다)로 프리 자성층을 형성하는 것이 적합하다. 고출력, 고자계감도, 내열성의 헤드를 제공할 수 있기 때문이다. 프리 자성층은 단층으로 형성되는 것 보다, 2층구조로 형성하는 편이, 얻어지는 특성 등의 면에서 바람직하다. 프리 자성층도, 통상 스퍼터링법 등의 상용의 성막법을 사용하여 형성할 수 있다.

스핀밸브 막으로는, 프리 자성층과 후술의 핀드 자성층에 비자성의 중간층을 샌드위치한 구성을 채용하는 것이 바람직하다. 비자성의 중간층으로서는 통상, 비자성의 금속재료, 예를 들면, 동(Cu) 등이 사용된다. Cu중간층도, 스퍼터링법 등의 상용의 성막법을 사용하여 형성할 수 있다.

핀드 자성층은 프리 자성층의 경우와 똑같이, 임의의 연자성의 재료로 형성할 수 있다. 즉 핀드 자성층의 형성에 CoFe 합금을 사용하여도 좋고, 바람직하기로는 면심입방 격자 구조를 갖춘 ($Co_y Fe_{100-y}$)_{100-x} Z_x 합금(식중 Z는 Co 및 Fe 이외의 임의의 원소를 나타내고, 바람직하기로는 봉소B 또는 탄소C이고, x 및 y는 각각 원자분률at%를 나타낸다)으로 핀드 자성층을 형성하는 것이 적합하다. 고출력, 고자계감도, 내열성의 헤드를 제공할 수 있기 때문이다. 핀드 자성층도, 통상 스퍼터링법 등의 상용의 성막법을 사용하여 형성할 수 있다.

핀드 자성층 위에는, 규칙계 반강자성층이 형성된다. 이 반강자성층은 통상, FeMn 막, NiMn 막, PtMn 막, PdMn 막, PdPtMn 막, CrMn 막, IrMn 막 등으로 형성할 수 있다. 이 반강자성층도, 상술의 층과 똑같이, 통상 스퍼터링법 등의 상용의 성막법을 사용하여 형성할 수 있다.

스핀밸브 헤드는 여러 가지 상용의 방법에 따라서 제조할 수 있다. 본 발명에서는 특히, 그 헤드의 제조 도중의 임의의 단계에서, 본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물을 사용한 레지스트 프로세스를 편입하여, 상기한 바와 같은 기능성 요소층을 소망하는 패턴으로 정확하게 또한 미세하게 형성할 수 있다. 이하에 스핀밸브 헤드의 제조방법의 일례를 나타낸다.

우선 AITiC 기판 위에 Ta를 스퍼터링법으로 퇴적하여 Ta하저층을 형성한다. 이어서 Ta하저층 상의, 신호검지 영역의 감자부 이외의 부분에, Au 등으로 되는 전극을 거쳐서 하기의 층을 리프트 오프법, 이온 밀링법 등의 방법 사용하여 순차 형성한다.

하지층(Ta/NiFe계 합금의 막, NiFe계 합금 : NiFe, NiFeCr, NiFeNb, NiFeMo 등),

종 바이어스 자계인가층(PtMn, PdPtMn, NiMn, CrMn, CrtMn 등의 반강자성 재료의 막),

하지층(NiFe계 합금의 막).

이어서 스퍼터 에칭법, 이온 밀링법 등의 방법을 사용하여, 표면에 존재하는 오염물질(이른바 오염층)이 완전히 제거될 정도로 Ta계 하지층 및 NiFe계 하지층의 가장 표면을 클리닝한다.

클리닝공정의 완료 후, 프리자성층, 비자성 중간층, 핀드자 성층, 규칙계 반강자성층을 순차 성막하여 스핀밸브 막을 완성한다. 각각의 층의 성막은 스퍼터링법, 증착법, CVD법 등으로 행한다.

또 소망으로 하는 패턴으로 스핀밸브 막을 얻기 위해서, 종 바이어스 자계인가층 위의 전체에 스핀밸브 막을 형성한 후, 본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물을 사용하여 사전에 정해진 패턴으로 레지스트 막을 형성하고, 이온 밀링법 등에 의해서 소망으로 하는 이외의 영역의 스핀밸브 막을 제거한다.

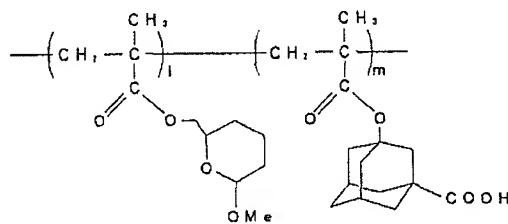
스핀밸브 막의 형성 후, 그 스핀밸브 막 위의, 신호검지 영역의 감자부 이외의 부분에 전극을 한쌍으로 되도록 형성한다. 전극은 바람직하기로는 Au막을 리프트 오프함으로써 형성할 수 있다. 또 전극재료는 Au에 한정되는 것은 아니고, 기타의 상용의 전극재료를 필요에 따라서 사용하여도 좋다

실시예

하기의 실시예는 본 발명의 피막 형성성의 중합체의 합성, 레지스트 조성물의 제조, 레지스트 패턴의 형성, 전자 디바이스의 제조에 관하여 상세하게 설명한 것이다. 또 하기 실시예는 한 예일 뿐, 본 발명의 범위를 하등 한정하는 것은 아닌 것을 이해하기 바란다. 또 하기의 일반식에서 식 중의 Me는 메틸기를 의미한다.

예1

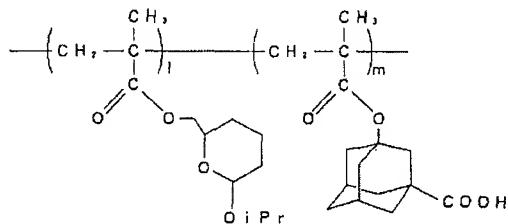
6- 메톡시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸메타크릴레이트/3- 카복시아다만틸 메타크릴레이트 공중합체(다음식 참조)의 합성



100ml의 가지형 플라스크에 5g(23.35mmol)의 6- 메톡시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸 메타크릴레이트, 6.15g(23.35mmol)의 3- 카복시아다만틸메타크릴레이트테폴론™ 코팅된 스터러 바아, 15.5ml의 디옥산, 1.54g(9.35mmol)의 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN)을 넣고, 질소 분위기하에 70°C에서 7시간 교반하였다. 반응용액을 테트라하이드로포란(THF)으로 회석하고, 소량의 하이드로퀴논을 함유한 1L의 디에틸에테르에 적하하여 침전시켜서 유리 필터로 여별하여, 0.1mmHg 및 45°C에서 6시간 건조시켰다. 얻어진 백색 분말을 재차 THF에 용해시켜서, 상기의 침전~ 건조작업을 2회 반복하여, 백색의 수지분말을 얻었다. 수량 : 8.14g(73%). ¹H NMR에서 공중합비는 피라닐 : 아다만틸= 52 : 48로 판명되었다. 중량평균 분자량 : 11,400, 분산도 : 143이었다.

예2

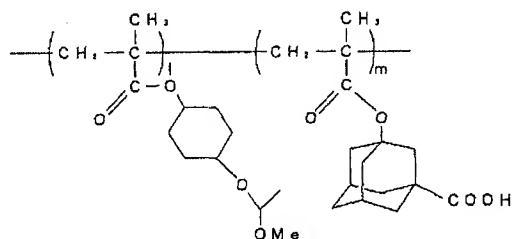
6- 이소프로록시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸메타크릴레이트/3- 카복시아다만틸 메타크릴레이트 공중합체(다음식 참조)의 합성



100ml의 가지형 플라스크에 5.66g(23.35mmol)의 6- 이소 프로포시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸 메타크릴레이트, 6.15g(23.35mmol)의 3- 카복시아다만틸 메타크릴레이트, 테플론™ 코팅된 스터러 바아, 15.5ml의 디옥산, 1.54g(9.35mmol)의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 넣고, 질소분위기 하 70°C에서 7시간 교반하였다. 반응용액을 THF로 회석하여, 소량의 하이드로퀴논을 함유한 1L의 디에틸에테르에 적하하여 침전시켜서, 유리 필터로 여별하여, 0.1mmHg 및 45°C에서 6시간 건조시켰다. 얻어진 백색 분말을 재차 THF에 용해시키고, 상기의 침전~ 건조 작업을 2회 반복하여 백색의 수지분말을 얻었다. 수량 : 9.45g(80%). ^1H NMR에서 공중합비는 피라닐 : 아다만틸= 53 : 47로 판명되었다. 중량평균 분자량 : 10,800, 분산도 : 1.48이었다.

예3

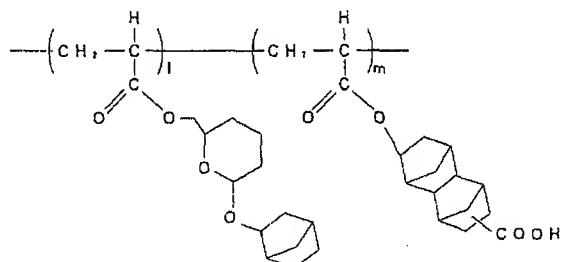
4- (1- 메톡시)에톡시클로헥실메타크릴레이트/3- 카복시아다만틸 메타크릴레이트 공중합체(다음 식 참조)의 합성



100ml의 가지형 플라스크에 5.91g(23.35mmol)의 4- (1- 메톡시)에톡시클로헥실메타크릴레이트, 6.15g(23.35mmol)의 3- 카복시아다만틸 메타크릴레이트, 테플론™ 코팅된 스터러 바아, 15.5ml의 디옥산, 1.54g(9.35mmol)의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 넣고, 질소 분위기 하 70°C에서 7시간 교반하였다. 반응용액을 THF로 회석하고, 소량의 하이드로퀴논을 함유한 1L의 디에틸에테르에 적하하여 침전시켜서, 유리 필터로 여별하여, 0.1mmHg 및 45°C에서 6시간 건조시켰다. 얻어진 백색 분말을 재차 THF에 용해시키고, 상기의 침전~ 건조작업을 2회 반복하여, 백색의 수지분말을 얻었다. 수량 : 8.92g(70%). ^1H NMR에서 공중합비는 시클로헥실 : 아다만틸= 50 : 50으로 판명되었다. 중량평균 분자량 : 9,800, 분산도 : 1.50이었다.

예4

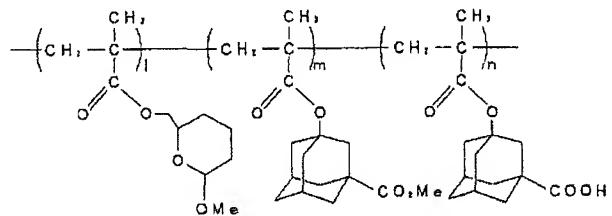
6- 노르보르닐옥시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸아크릴레이트/카복시테트라시클로도데실 아크릴레이트 공중합체(다음 식 참조)의 합성



100ml의 가지형 플라스크에 5.62g(20mmol)의 6- 노르보르닐 옥시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸 메타크릴레이트, 5.05g(20mmol)의 카복시테트라시클로도데실 아크릴레이트, 테플론™ 코팅 된 스터러 바아, 13.3ml의 디옥산, 985mg(6mmol)의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 넣고, 질소분위기하 70°C에서 7시간 교반하였다. 반응용액을 THF로 회석하여, 소량의 하이드로퀴논을 함유한 1L의 디에틸에테르에 적하하여 침전시키고, 유리 필터로 여별하여, 0.1m mHg 및 45°C에서 6시간 건조시켰다. 얻어진 백색 분말을 재차 THF에 용해시키고, 상기의 침전~ 건조작업을 2회 반복하여, 백색의 수지분말을 얻었다. 수량 : 6.46g(60.5%). ^1H NMR에서 공중합비는 피라닐 : 도데실= 55: 45로 판명되었다. 중량평균 분자량 : 9,900, 분산도 : 1.46이었다.

예5

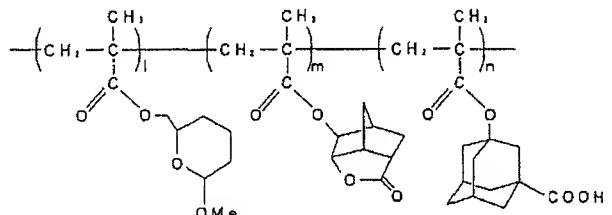
6- 메톡시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸메타크릴레이트/3- 메톡시카보닐아다만틸메타크릴레이트/3- 카복시아다만릴메타크릴레이트 공중합체(다음 식 참조)의 합성



100ml의 가지형 플라스크에 4.29g(20mmol)의 6- 메톡시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸 메타크릴레이트, 1.67g(6mmol)의 3- 메톡시카보닐아다만틸 메타크릴레이트, 3.7g(14mmol)의 3- 카복시아다만틸 메타크릴레이트, 테플론™ 코팅된 스터러 바아, 13.3ml의 디옥산, 985mg(6mmol)의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)를 넣고, 질소분위기하 70°C에서 7시간 교반하였다. 반응용액을 THF로 회석하고, 소량의 하이드로퀴논을 함유한 1L의 디에틸에테르에 적하하여 침전시키고, 유리 필터로 여별하여, 0.1mmHg 및 45°C에서 6시간 건조시켰다. 얻어진 백색 분말을 재차 THF에 용해시키고, 상기의 침전~ 건조작업을 2회 반복하여 백색의 수지 분말을 얻었다. 수량 : 7.05g(73%). ^1H MR에서 공중합비는 피라닐 : 메톡시카보닐아다만틸 : 카복시아다만틸= 51 : 17 : 32로 판명되었다. 중량평균 분자량 : 10,500, 분산도 : 1.41이었다.

예6

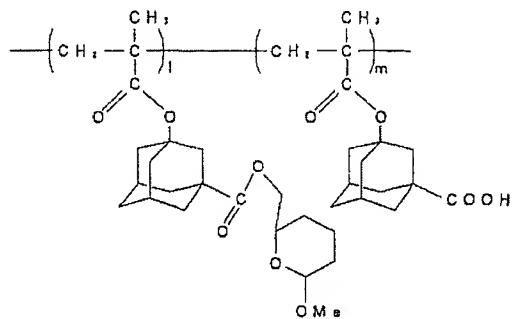
6- 메톡시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸 메타크릴레이트/5- 노르보르난- 2,6- 카보락톤메타크릴레이트/3- 카복시아다만틸메타크릴레이트 공중합체(다음 식 참조)의 합성



100ml의 가지형 플라스크에 4.29g(20mmol)의 6- 메톡시- 2- 테라하이드로피라닐메틸 메타크릴레이트, 1.33g(6mmol)의 5- 노르보르난- 2,6- 카보락톤메타크릴레이트, 3.7g(14mmol)의 3- 카복시아다만틸 메타크릴레이트, 테플론™ 코팅된 스터러 바아, 13.3ml의 디옥산, 985mg(6mmol)의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 넣고, 질소분위기 하, 70°C에서 7시간 교반하였다. 반응용액을 THF로 희석하여, 소량의 하이드로퀴논을 함유한 1L의 디에틸에테르에 적하하여 침전시키고, 유리 필터로 여별하여, 0.1mmHg 및 45°C에서 6시간 건조시켰다. 얻어진 백색의 분말을 재차 THF에 용해시키고, 상기의 침전~ 건조작업을 2회 반복하여, 백색의 수지분말을 얻었다. 수량 : 5.41g(58%). ^1H NMR에서 공중합비는 피라닐 : 노르보르닐 : 아다만틸 = 51 : 1 : 34로 판명되었다. 중량평균 분자량 : 10,700, 분산도 : 1.39였다.

예7

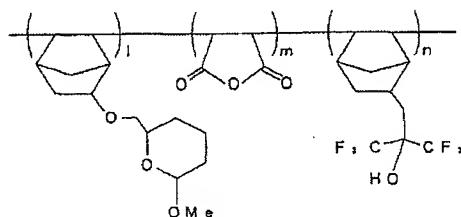
3- (6- 메톡시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸옥시) 카보닐아다만틸메타크릴레이트/3- 카복시아다만틸 메타크릴레이트 공중합체(다음 식 참조)의 합성



100ml의 가지형 플라스크에 3.92g(10mmol)의 3- (6- 메톡시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸옥시) 카보닐 아다만틸 메타크릴레이트, 2.64g(10mmol)의 3- 카복시아다만틸 메타크릴레이트, 테플론™ 코팅된 스터러 바아, 13.3ml의 디옥산, 493mg(3mmol)의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 넣고, 질소분위하 70°C에서 7시간 교반하였다. 반응용액을 THF로 희석하여, 소량의 하이드로퀴논을 함유한 1L의 디에틸에테르에 적하하여 침전시키고, 유리 필터로 여별하여, 0.1mmHg 및 45°C에서 6시간 건조시켰다. 얻어진 백색 분말을 재차 THF에 용해시키고, 상기의 침전~ 건조작업을 2회 반복하여, 백색의 수지분말을 얻었다. 수량 : 3.41g(52%). ^1H NMR에서 공중합비는 피라닐 : 아다만틸 = 51 : 49로 판명되었다. 중량평균 분자량 : 11,200, 분산도 : 1.44였다.

예8

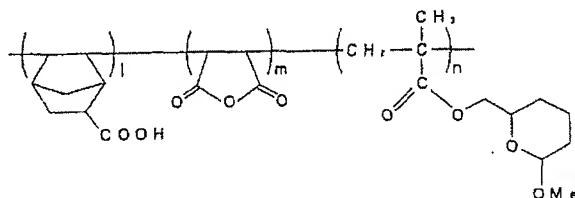
6- 메톡시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸옥시노르보르넨/무수마말렌인산/1,1,1- 트리플루오로- 2- 트리플루오로메틸- 2- 하이드록시프로필노르보르넨 공중합체(다음 식 참조)의 합성



100ml의 가지형 플라스크에 2.38g(10mmol)의 6- 메톡시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸옥시노르보르네, 0.98g(10mmol)의 무수말레인산, 2.62g(10mmol)의 1,1, 1- 트리플루오로- 2- 트리플루오로메틸- 2- 하이드록시프로필노르보르네, 텤플론™ 코팅된 스터러 바아, 20ml의 디옥산, 493mg(3mmol)의 아조비스 이소부티로니트릴(AIBN)을 넣고, 질소분위기하 70°C에서 7시간 교반하였다. 반응용액을 THF로 회석하고, 소량의 하이드로퀴논을 함유한 1L의 디에틸에테르에 적하하여 침전시키고, 유리 필터로 여별하여, 0.1mmHg 및 45°C에서 6시간 건조시켰다. 얻어진 백색의 분말을 재차 THF에 용해시키고, 상기의 침전~ 건조 작업을 2회 반복하여, 백색의 수지분말을 얻었다. 수량 : 4.90g(82%). ^1H NMR에서 조성비는 1 : 1 : 1로 판명되었다. 중량평균 분자량 : 9200, 분산도 : 1.36이었다.

예9

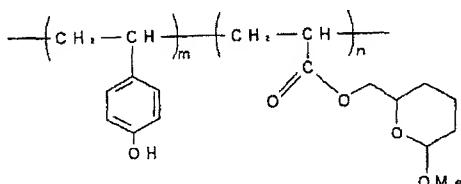
6- 메톡시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸 메타크릴레이트/무수말레인산/노르보르네카본산 공중합체(다음 식 참조)의 합성



100ml의 가지형 플라스크에 2.14g(10mmol)의 6- 메톡시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸 메타크릴레이트, 0.98g(10mmol)의 무수말레인산, 1.38g(10mmol)의 노르보르네카본산, 텤플론™ 코팅된 스터러 바아, 20ml의 디옥산, 493mg(3mmol)의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 넣고, 질소분위기하 70°C에서 7시간 교반하였다. 반응용액을 THF로 회석하고, 소량의 하이드로퀴논을 함유한 1L의 디에틸에테르에 적하하여 침전시키고, 유리 필터로 여별하여, 0.1mmHg 및 45°C에서 6시간 건조시켰다. 얻어진 백색의 분말을 재차 THF에 용해시키고, 상기의 침전~ 건조작업을 2회 반복하여 백색의 수지분말을 얻었다. 수량 : 3.83g(85%). ^1H NMR에서 조성비는 1 : 1 : 1로 판명되었다. 중량평균 분자량 : 9,000, 분산도 : 1.34였다.

예10

6- 메톡시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸아크릴레이트/하이드록시스테린 공중합체(다음 식 참조)의 합성



100ml의 가지형 플라스크에 483mg(2.41mmol)의 6- 메톡시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸 아크릴레이트, 4.66g(27.75mmol)의 아세톡시스티렌, 테플론™ 코팅된 스티러 바아, 10ml의 디옥산, 743mg(4.5mmol)의 아조비스이소부티로니트릴(AIN)을 넣고, 질소분위기하 70°C에서 7시간 교반하였다. 반응용액을 THF로 회석하고, 소량의 하이드로퀴논을 함유한 1L의 메타놀에 적하하여 침전시키고, 유리 필터로 여별하여, 0.1mmHg, 45°C에서 6시간 건조시켰다. 얻어진 백색분말을 재차 THF에 용해시키고, 상기의 침전~ 건조작업을 반복하여 백색의 수지분말을 얻었다. 또 이 수지분말을 염기성 메타놀용액으로 처리하여 목적으로 하는 수지를 얻었다. 수량 : 3.1g. ^1H NMR에서 조성비는 92 : 8로 판명되었다. 중량평균 분자량 : 7,800, 분산도 : 1.35였다.

예11

상기 예1에서 합성한 수지를 젖산에틸(EL)에 용해하여 15질량%(wt%) 용액으로 하였다. 또 이 용액에는 보조용매로서 10wt%의 γ -부티를락톤을 함유시켰다. 얻어진 용액에 2wt%의 트리페닐설포늄 트리풀루오로메탄설포네이트를 가하여 충분히 용해시켰다. 얻어진 레지스트용액을 0.2 μ m 테플론 멤브레인 필터로 여과한 후, HMDS처리를 실시한 실리콘 기판 위에 스판 코트하고, 110°C에서 60초 프리베이크를 행하여, 0.4 μ m 두께의 레지스트 피막을 형성했다. 이것을 KrF 엑시머 레이저 스템퍼(NA= 0.5)로 노광한 후, 120°C에서 60초간 베이크하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄 하이드로옥시드(TMAH) 현상액으로 현상 후, 탈이온수로 린스하였다. 노광량 16.0mJ/cm²로 0.25 μ m L/S가 해상되었다.

예12

상기 예11에서 제조한 레지스트용액을 사용하여 0.4 μ m 두께의 레지스트 피막을 형성하였다. ArF 엑시머 레이저 스템퍼(NA= 0.60)로 노광한 후, 120°C에서 60초간 베이크하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄 하이드로옥시드(TMAH) 현상액으로 현상 후, 탈이온수로 린스하였다. 노광량 9.0mJ/m²로 0.15 μ m L/S가 해상되었다.

예13

상기 예2에서 합성한 수지를 사용하여, 상기 예11과 똑같이 레지스트용액을 제조하여 0.4 μ m 두께의 레지스트 피막을 형성하였다. ArF 엑시머 레이저 스템퍼(NA= 0.60)로 노광한 후, 120°C에서 60초간 베이크하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄 하이드로옥시드(TMAH) 현상액으로 현상 후, 탈이온수로 린스하였다. 노광량 12mJ/cm²로 0.15 μ m L/S가 해상되었다.

예14

상기 예3에서 합성한 수지를 사용하여, 상기 예11과 똑같이 레지스트용액을 제조하여 0.4 μ m 두께의 레지스트 피막을 형성하였다. ArF 엑시머 레이저 스템퍼(NA= 0.60)로 노광한 후, 130 °C에서 60초간 베이크하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄 하이드로옥시드(TMAH) 현상액으로 현상 후, 탈이온수로 린스하였다. 노광량 1LmJ/cm²로 0.15 μ m L/S가 해상되었다.

예15

상기 예4에서 합성한 수지를 사용하여, 상기 예11과 똑같이 레지스트용액을 제조하고, 4 μ m 두께의 레지스트 피막을 형성하였다. ArF 엑시머 레이저 스템퍼(NA= 0.60)로 노광한 후, 120 °C에서 60초간 베이크하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄 하이드로옥시드(TMAH) 현상액으로 현상 후, 탈이온수로 린스하였다. 노광량 14mJ/cm²로 0.15 μ m L/S가 해상되었다.

예16

상기 예5에서 합성한 수지를 사용하여, 상기 예11과 똑같이 레지스트용액을 제조하고, 4 μ m 두께의 레지스트 피막을 형성하였다. ArF 엑시머 레이저 스템퍼(NA= 0.60)로 노광한 후, 120 °C에서 60초간 베이크하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄 하이드로옥시드(TMAH) 현상액으로 현상 후, 탈이온수로 린스하였다. 노광량 8mJ/cm²로 0.15 μ m L/S가 해상되었다.

예17

상기 예6에서 합성한 수지를 사용하여, 상기 예11과 똑같이 레지스트 용액을 제조하고, $0.4\mu\text{m}$ 두께의 레지스트 피막을 형성하였다. ArF엑시머레이저나 스텤퍼(NA= 0.60)로 노광한 후, 120°C 에서 60초간 베이크하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄 하이드로옥시드(TMAH) 현상액으로 현상 후, 탈이온수로 린스하였다. 노광량 9mJ/cm^2 로 $0.15\mu\text{m L/S}$ 가 해상되었다.

예18

상기예7에서 합성한 수지를 사용하여, 상기예11과 똑같이 레지스트 용액을 제조하고, $4\mu\text{m}$ 두께의 레지스트 피막을 형성하였다. ArF엑시머 레이저 스텤퍼(NA= 0.60)로 노광한 후, 120°C 에서 60초간 베이크하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄 하이드로옥시드(TMAH) 현상액으로 현상 후, 탈이온수로 린스하였다. 노광량 8mJ/cm^2 로 $0.15\mu\text{m L/S}$ 가 해상되었다.

예19

상기예8에서 합성한 수지를 사용하여, 상기 예11과 똑같이 레지스트 용액을 제조하여, $4\mu\text{m}$ 두께의 레지스트 피막을 형성하였다. ArF엑시머 레이저 스텤퍼(NA= 0.60)로 노광한 후, 120°C 에서 60초간 베이크하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄 하이드로옥시드(TMAH) 현상액으로 현상 후, 탈이온수로 린스하였다. 노광량 18mJ/cm^2 로 $0.15\mu\text{m L/S}$ 가 해상되었다.

예20

상기예9에서 합성한 수지를 사용하여, 상기 예11과 똑같이 레지스트 용액을 제조하여, $4\mu\text{m}$ 두께의 레지스트 피막을 형성하였다. ArF엑시머 레이저 스텤퍼(NA= 0.60)로 노광한 후, 120°C 에서 60초간 베이크하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄 하이드로옥시드(TMAH) 현상액으로 현상 후, 탈이온수로 린스하였다. 노광량 16mJ/cm^2 로 $0.15\mu\text{m L/S}$ 가 해상되었다.

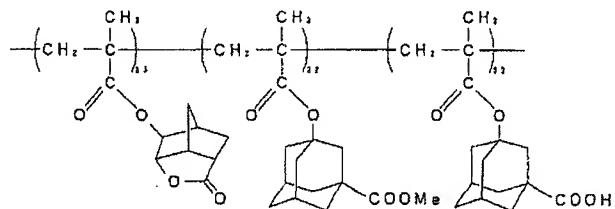
예21

상기예10에서 합성한 수지를 사용하여, 상기예11과 똑같이 레지스트 용액을 제조하여, $0.4\mu\text{m}$ 두께의 레지스트 피막을 형성하였다. KrF엑시머 레이저 스텤퍼(N= 0.68)로 노광한 후, 110°C 에서 60초간 베이크하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄 하이드로옥시드(TMAH) 현상액으로 현상 후, 탈이온수로 린스하였다. 노광량 12mJ/cm^2 로 $0.18\mu\text{m L/S}$ 가 해상되었다.

예22

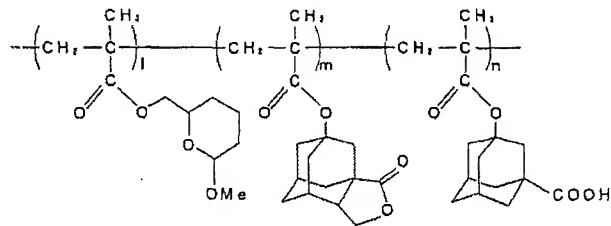
폴리하이드록시스티렌에 6- 메톡시- 2- 테트라하이드로파라닐메틸 메타크릴레이트 호모폴리머를 10wt% 첨가하고, E L로 용해하여 레지스트 용액을 제조하였다. $0.4\mu\text{m}$ 두께의 레지스트 피막을 형성하고, KrF엑시머 레이저 스텤퍼(A= 0.68)로 노광한 후, 110°C 에서 60초간 베이크하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄 하이드로옥시드(TMAH) 현상액으로 현상 후, 탈이온수로 린스하였다. 노광량 15mJ/cm^2 로 $0.18\mu\text{m L/S}$ 가 해상되었다.

예23



상기 구조식으로 나타낸 수지(중량평균 분자량 : 9,500)에 4- (1- 메톡시) 에톡시클로헥실 메타크릴레이트 호모폴리머(중량 평균분자량 : 5600)를 12wt% 첨가하고, EL로 용해하여 레지스트용액을 제조하였다. 0.4μ m 두께의 레지스트 피막을 형성하고, ArF엑시머 레이저 스텝퍼(NA= 0.6)로 노광한 후, 110°C에서 60초간 베이크하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄 하이드로옥시드(TMAH) 현상액으로 현상한 후, 탈이온수로 린스하였다. 노광량 15mJ/cm²로 0.16μ m L/S가 해상되었다. 예24

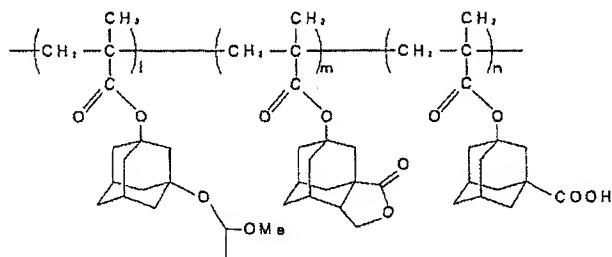
6- 메톡시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸메타크릴레이트/3,4- 카보락톤아다만틸 메타크릴레이트/3- 카복시아다만틸 메타크릴레이트 공중합체(다음 식 참조)의 합성



100ml의 가지형 플라스크에 4.29g(20mmol)의 6- 메톡시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸 메타크릴레이트, 1.66g(6 mmol)의 3, 4- 카복시아다만틸 메타크릴레이트, 3.7g(14mmol)의 3- 카복시아다만틸 메타크릴레이트, 테풀론™ 코팅된 스타터 바아, 13.3ml의 디옥산, 985mg(6mmol)의 아조비스이소부티로니티릴(AIBN)을 넣고, 질소분위기하 70 °C에서 7시간 교반하였다. 반응용액을 THF로 희석하고, 소량의 하이드로퀴논을 함유한 1L의 디에틸에테르에 적하하여 침전시키고, 유리 필터로 여별하여 0.1mmHg 및 45°C에서 6시간 건조시켰다. 얻어진 백색분말을 재차 THF에 용해시키고, 상기의 침전~ 건조작업을 2회 반복하여 백색의 수지분말을 얻었다. 수량 : 5.8g(60%). ¹H NMR에서, 공중합비는 피라닐 : 락톤 : 아다만틸= 51 : 16 : 33으로 판명되었다. 중량평균 분자량 : 10,100, 분산도 : 1.41이었다.

예25

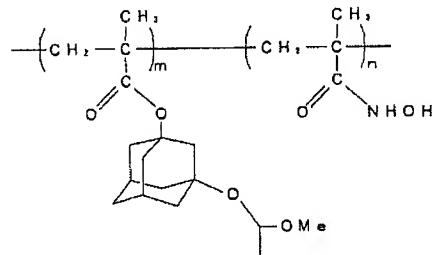
3- (1- 메톡시) 에톡시아다만틸 메타크릴레이트/3, 4- 카복시아다만틸 메타크릴레이트/3, 4- 카복시아다만틸 메타크릴레이트 공중합체(다음 식 참조)의 합성



100ml의 가지형 플라스크에 5.89g(20mmol)의 3- (1- 메톡시)에톡시아다만틸 메타크릴레이트, 1.66g(6mmol)의 3, 4- 카볼락툰아다만틸 메타크릴레이트, 3.7g(14mmol)의 3- 카복시아다만틸 메타크릴레이트, 테플론™ 코팅된 스터러 바아, 13.3ml의 디옥산, 985mg(6mmol)의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)를 넣고, 질소분위기하 70°C에서 7시간 교반하였다. 반응용액을 HF로 희석하고, 소량의 하이드로퀴논을 함유한 1L의 디에틸에테르에 적하하여 침전시키고, 유리 필터로 여별하여, 0.1mmHg, 45°C에서 6시간 건조시켰다. 얻어진 백색분말을 재차 THF에 용해시키고, 상기의 침전~ 건조작업을 2회 반복하여, 백색의 수지분말을 얻었다. 수량 : 6.1g(54.2%). ^1H NMR에서 공중합비는 에톡시 : 락툰 : 아다만틸= 50 : 16 : 34로 판명되었다. 중량평균 분자량 : 9,100, 분산도 : 1.37이었다.

예26

3- (1- 메톡시)에톡시아다만틸 메타크릴레이트/N- 하이드록시 메타크릴아미드 공중합체(다음 식 참조)의 합성



100ml의 가지형 플라스크에 4.82g(16.36mmol)의 3- (1- 메톡시)에톡시아다만틸 메타크릴레이트, 2.02g(20mmol)의 N- 하이드록시 메타크릴레이트아미드, 테플론™ 코팅된 스터러 바아, 18ml의 디옥산, 895mg(5.45mmol)의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 넣고, 질소분위기하 70°C에서 7시간 교반하였다. 반응용액을 THF로 희석하고, 소량의 하이드로퀴논을 함유한 1L의 디에틸에테르에 적하하여 침전시키고, 유리 필터로 여별하여, 0.1mmHg, 45°C에서 6시간 건조시켰다. 얻어진 백색분말을 재차 THF에 용해시키고, 상기의 침전~ 건조작업을 2회 반복하여, 백색의 수지분말을 얻었다. 수량 : 3.97g(58%). ^1H NMR에서 공중합비는 아다만틸 : 아미드= 40 : 60으로 판명되었다. 중량 평균 분자량 : 8,900, 분산도: 1.52였다.

예27

상기 예24에서 합성한 수지를 사용하여, 상기 예11과 똑같이 레지스트용액을 제조하여 0.4 μm 두께의 레지스트 피막을 형성하였다. ArF엑시머 레이저 스텝페($N=0.60$)로 노광한 후, 120°C에서 60초간 베이크하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄 하이드로옥시드(TMAH) 현상액으로 현상 후, 탈이온으로 린스하였다. 노광량 11mJ/cm²로 0.15 μm L/S가 해상되었다.

예28

상기 예25에서 합성한 수지를 사용하여, 상기 예11과 똑같이 레지스트용액을 제조하여 0.4 μm 두께의 레지스트 피막을 형성하였다. ArF엑시머 레이저 스텝페($N=0.60$)로 노광한 후, 120°C에서 60초간 베이크하고, 2.38%의 테트메틸암모늄 하이드로옥시드(TMAH) 현상액으로 현상 후, 탈이온으로 린스하였다. 노광량 10mJ/cm²로 0.15 μm L/S가 해상되었다.

예29

상기 예26에서 합성한 수지를 사용하여, 상기 예11과 똑같이 레지스트 용액을 제조하여 $0.4\mu\text{m}$ 두께의 레지스트 막을 형성하였다. ArF 엑시머 레이저 스텝페($N=0.60$)로 노광한 후, 120°C 에서 60초간 베이크하고, 2.38%의 테트메틸 암모늄하이드로옥시드(TMAH) 현상액으로 현상 후, 탈이온으로 린스하였다. 노광량 20mJ/cm^2 로 $0.15\mu\text{m L/S}$ 가 해상되었다.

예30

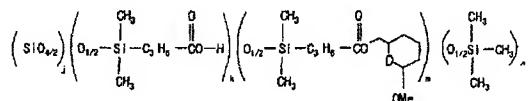
상기 예5, 예7, 예8, 예10 및 예28에서 제조된 레지스트 용액을 실리콘기판 위에 도포하여 $1\mu\text{m}$ 두께의 레지스트 막을 형성하였다. 또 비교를 위해서 시판의 노불락 레지스트인, PFI-16 (스미또모가가꾸 제) 및 일반적인 레지스트, PMMA (폴리메틸 메타크릴레이트)를 사용하여, 동일 막 두께의 레지스트 막을 형성했다. 각각의 레지스트 막을 평행 평판형 RIE장치로 $P_{\mu} = 200\text{W}$, 압력= 0.02Torr , CF_4 가스= 100sccm 의 조건하 5분간 에칭하여 감막량(減膜量)을 비교했다. 하기의 표1에 기재한 바와 같은 측정결과가 얻어졌다.

레지스트	에칭 · 레이트 (A/s)	레이트비
PFI-16	510	1.00
PMMA	760	1.00
예33	12	0.024
예34	31	0.061

상기의 표1에 나타낸 결과에서 본 발명에 의한 레지스트의 에칭내성은, 노불락 레지스트에 가깝고, 특히 예7 및 예28의 레지스트에서는, ArF 노광에도 대응할 수 있는 조성을 갖고, 또한 노불락과 동등 이상의 내성을 나타냈다. 이 실험에서 어느 레지스트(본 발명 예)도 PMMA (종래 예)보다 각별히 우수함이 확인될 수 있었다.

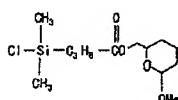
예31

6- 메톡시- 2- 테트라하이드로피라닐메틸기 함유 4관능실록산 중합체(다음 식 참조)의 합성



200ml의 4구 플라스크에 4.6g(15밀리몰)의 1, 3- 비스(카복시프로필) 테트라메틸디실록산, 테플론™ 코팅된 스터러 바아, 23ml의 순수, 13ml의 초산을 넣고, 질소분위기하 60°C에서 교반했다. 혼합물을 중에 8.32g(40밀리몰)의 테트라에톡시실란을 적하하여 1시간에 걸쳐서 교반을 계속했다. 이어서, 4.16g(20밀리몰)의 테트라에톡시실란을 30분동안 적하하고, 얻어진 혼합물을 3시간에 걸쳐서 교반했다. 반응용액을 중성으로 될 때까지 수세한 후, 200ml의 4구 플라스크에 유기충을 끓기고 공비에 의해서 물을 제거했다. 반응용액을 30ml로 농축한 후, 그 농축물과 6ml의 피리딘, 테플론™ 코팅된 스터러 바아, 10ml의 테트라 히드로푸란(THF)을 200ml의 4구 플라스크에 넣고, 질소분위기하 60°C에서 교반하였다.

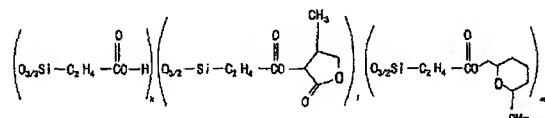
더 계속해서 교반 후의 혼합물에, 3.08g(10밀리몰)의 다음식의 화합물:



및 0.54g(5밀리몰)의 트리메틸클로로실란을 적하하고, 2시간에 걸쳐서 교반하였다. 혼합물을 자연 여과하고, 침전물을 제거한 후, 얻어진 반응용액을 중성이 될 때까지 수세하였다. 200ml의 4구 플라스크에 유기충을 끓겨 공비에 의해서 물을 제거하고, 얻어진 반응용액을 1000ml의 헥산에 적하하였다. 침전된 반응생성물을 디옥산으로 용해하고, 동결건조하여 백색의 수지분말을 얻었다. 수량 : 3.1g. ^1H NMR 및 ^{29}Si NMR에서 조성비는 32 : 30 : 25 : 13으로 판명되었다. 중량평균 분자량 : 6,000, 분산도 : 1.40이었다.

예32

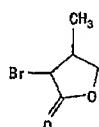
6- 메톡시- 2- 테드라하이드로피라닐메틸기 함유 3관능실록산 중합체(다음 식 참조)의 합성



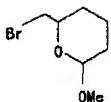
200ml의 4구 플라스크에 25ml의 순수와 테플론™ 코팅된 스터러 바아를 넣고, 10ml의 툴루엔에 용해된 9.4g(50밀리몰)의 2- 시아노에틸트리클로로실란을, 질소분위기하, 실온에서 교반하면서 적하하였다. 플라스크 내의 혼합물을 환류조건하에서 5시간에 걸쳐서 교반한 후, 반응용액을 중성이 될 때까지 수세하였다. 200ml의 4구 플라스크에 유기충을 끓기고 공비에 의해서 물을 제거하였다. 반응용액을 농축한 후, 그 농축물을 1000ml의 물에 적하하여 침전시켰다. 생성된 침전을 건조한 결과, 점액상의 수지를 얻을 수 있었다.

이어서 얻어진 점액상의 수지와, 테플론™ 코팅된 스터러 바아, 10.1ml의 트리에틸아민, 10ml의 디메틸포름아미드, 10ml의 테트라하이드로푸란(THF)을 200ml의 4구 플라스크에 넣고, 질소분위기하 60°C에서 교반하였다.

계속해 더 교반 후의 혼합물에, 5.37g(30밀리몰)의 다음 식의 화합물:



및 12.5g(60밀리몰)의 다음 식의 화합물:



를 동시에 적하하고, 3시간에 걸쳐서 교반하였다. 반응용액을 중성이 될 때까지 수세한 후, 200ml의 4구 플라스크에 유기층을 끓겨서 공비에 의해 물을 제거하였다. 반응용액을 농축한 후, 그 농축물을 1000ml의 물에 적하하여 침전시켰다. 생성된 침전을 건조하여 백색의 수지분말을 얻었다. 수량: 4.5g. ^1H NMR 및 ^{29}Si NMR에서 조성비는 48 : 15 : 37로 판명되었다. 중량평균 분자량 : 5,300, 분산도: 1.51이었다.

예33

상기 예31에서 합성한 수지를 메틸이소부틸케톤에 용해하여 4질량%(wt%) 용액으로 하였다. 얻어진 용액에 2wt%의 트리페닐설포늄 트리풀루오로메탄 설포네이트를 가하여 충분히 용해시켰다. 얻어진 레지스트 용액을 $0.2\mu\text{m}$ 의 테플론 멤브레인 필터로 여과한 후, HMDS처리를 실시한 실리콘 기판 위에 스판 코트하고, 110°C 에서 60초 프리베이크를 행하여, $0.1\mu\text{m}$ 두께의 레지스트 피막을 형성하였다. 이것을 ArF 엑시머 레이저 스텝페(NA= 0.60)로 노광한 후, 110°C 에서 60초간 베이크하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄 하이드로옥시드(TMAH) 현상액으로 현상 후, 탈이온수로 린스하였다. 노광량 16.0mJ/cm^2 로 $0.16\mu\text{m L/S}$ 가 해상되었다.

예34

상기 예32에서 합성한 수지를 사용하여, 상기 예33과 똑같이 레지스트 용액을 제조하여 $0.1\mu\text{m}$ 두께의 레지스트 피막을 형성하였다. ArF 엑시머 레이저 스텝페(NA= 0.60)로 노광한 후, 110°C 에서 60초간 베이크하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄 하이드로옥시드(TMAH) 현상액으로 현상한 후, 탈이온수로 린스하였다. 노광량 12mJ/cm^2 로 $0.15\mu\text{m L/S}$ 가 해상되었다.

예35

상기 예33 및 예34에서 제조한 레지스트 용액을 실리콘 기판 위에 도포하여 $1\mu\text{m}$ 두께의 레지스트 막을 형성하였다. 그리고, 비교를 위해서 2층 레지스트법에서 평탄화용의 하층 레지스트로서 일반적으로 사용되고 있는 시판의 노볼락 레지스트, PFI- 16(스미또모가가꾸 제) 및 일반적인 레지스트, PMMA(폴리메틸메타 크릴레이트)를 사용하여 동일 막 두께의 레지스트 막을 형성하였다. 각각의 레지스트 막을 평행 평판형 RIE장치로 $P_\mu = 200\text{W}$, 압력= 0.02㎲, O_2 가스 = 20 sccm의 조건하에 5분간 에칭하여 감막량을 비교하였다. 하기의 표2에 기재한 바와 같은 측정결과가 얻어졌다.

레지스트	에칭·레이트 (A/s)	레이트비
PFI-16	510	1.00
PMMA	760	1.00
예33	12	0.024
예34	31	0.061

상기의 표2에 나타낸 결과에서, 본 발명에 의한 레지스트의 에칭내성은, 하층으로 되는 노볼락 레지스트의 에칭레이트 비는 4관능실록산 중합체에서 0.024, 3관능실록산 중합체에서 0.061로 되어, 각각 높고, 하층 레지스트에 양호하게 전사가능함을 확인할 수 있었다.

예36

MOS 트랜지스터의 제조

도1의 공정(1A)에 나타낸 것과 같이, 실리콘 기판(1)의 표면에 게이트 산화막(2)를 형성하고, 그 위에 폴리실리콘 막(Poly-Si 막)(3)을 CVD법에 의해서 형성하였다. Poly-Si 막(3)의 형성 후, 인 등의 n형의 불순물을 주입하여 저저 항화하였다. 그 후 스퍼터링법(CVD법 등이라도 좋다)으로 WSi 막(4)를 형성하였다.

이어서 공정(1B)에 나타낸 것과 같이 Poly-Si 막(3) 및 WSi 막(4)를 패터닝하기 위해, 앞서의 공정으로 형성한 WSi 막(4)의 위에 본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물을 전면적으로 도포하였다. 레지스트 막(5)를 프리베이크한 후, KrF엑시머 노광장치로 노광을 행하고, 또 노광 후 베이크(PEB)를 행하였다. 알칼리현상에 의해서 0.25μm 폭의 레지스트 패턴이 얻어졌다. 이 레지스트 패턴을 마스크로 하여 이방성에칭으로 WSi 막(4) 및 Poly-Si 막(3)을 차례로 에칭하였다. Poly-Si 막(3) 및 WSi 막(4)로 되는 게이트 전극이 얻어진다. 그 후 이온 주입으로 인을 주입하여, LDD구조의 N⁺ 확산층(6)을 형성하였다. 공정(1B)에 나타낸 패턴이 얻어진 후, 레지스트 막(5)를 박리액으로 제거하였다.

게이트 전극의 형성에 이어서 공정(1C)에 나타낸 것과 같이, 산화막(7)을 CVD법에 따라서 전면에 형성하였다.

이어서 도2의 공정(1D)에 나타낸 것과 같이, 산화막(7)을 이방성에칭하여, WSi 막(4) 및 Poly-Si 막(3)으로 되는 게이트 전극 측 사이드 월(8)을 형성하였다. 다음에 WSi 막(4) 및 사이드 월(8)을 마스크로 하여 이온 주입을 하여 N⁺ 확산층(9)를 형성하였다.

그 후 N⁺ 확산층(9)를 활성화하기 위해서, 질소분위기 중에서 열처리하고, 산소분위기 중에서 더 가열하였다. 공정(1E)에 나타낸 것과 같이, 게이트 전극은 열산화막(10)으로 덮어졌다. 계속해서 공정(1F)에 나타낸 것과 같이, 층간절연막(11)을 CVD법에 의해서 형성하고, 재차 본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물을 사용하여 층간절연막(11)을 패터닝하였다. 층간절연막(11) 위에 본 발명의 레지스트 조성물을 전면적으로 도포한 후, 레지스트 막(도시하지 않음)을 프리베이크하고, ArF엑시머 노광장치로 노광을 행하고, 노광 후 더 베이크(PEB)를 행하였다. 알칼리현상에 의해서, 0.20μm 폭의 훌 형상인 레지스트 패턴이 얻어졌다. 이 레지스트 패턴을 마스크으로 하여 이방성에칭으로 층간절연막(11)에 콘택트 훌을 냈다. 콘택트 훌에 알루미늄(AI) 배선을 형성하였다. 도시와 같은 N체널의 미세MOS 트랜지스터(20)이 완성되었다.

예37박막자기 헤드의 제조

도3의 공정(2A)에 나타낸 것과 같이, AlTiC 기판(21) 위에, FeNi으로 되는 실드막(22), 실리콘 산화막으로 되는 갭 절연막(23)을 순차 적층하고, 그 위에 막 두께 400nm의 자기저항 효과막(24)를 FeNi로 스퍼터링법으로 형성하였다. 자기저항 효과막(24) 위에 범용의 PMGI 레지스트(미국 Microlithography Chemical Co. 제)를 도포하여 하층 레지스트막(25)을 형성한 후, 그 위에 본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물을 더 도포하였다. 상층 레지스트 막(26)이 형성되었다.

상기와 같이 하여 상층 및 하층의 2층구조의 레지스트 막을 형성한 후, 상층 레지스트막(26)을 프리베이크하고, KrF 엑시머 노광장치로 노광을 하고, 노광 후 베이크(PEB)를 행하였다. 알칼리 현상에 의해서, 0. 25 μ m 폭의 레지스트 패턴이 얻어졌다. 또 이 알칼리 현상과 동시에, 하지로서 존재하는 하층 레지스트 막(25)이 등방적(等方的)으로 현상되고, 공정(2B)에 나타낸 것과 같이 언더커트 형상이 완성되었다.

다음에 공정(2C)에 나타낸 것과 같이, 얻어진 레지스트 패턴을 마스크로 한 이온 밀링에 의해서, 하지의 자기저항 효과막(24)를 테이퍼상으로 에칭하였다.

다음에 도4의 공정(2D)에 나타낸 것과 같이, 피처리면의 전면에 TiW 막(27)을 스퍼터링법으로 형성하였다. TiW 막(27)의 막 두께는 800nm였다.

TiW 막(27)의 형성이 완료된 후, 리프트 오프법을 사용하여 하층 레지스트 막(25)과, 그 위의 상층 레지스트 막(26) 및 TiW 막(27)을 제거하였다. 공정(2E)에 나타낸 것과 같이, TiW 막(27)이 노출된 상태로 되었다.

그 후 도시하지 않으나, 본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물을 사용하여 상기와 똑 같은 방법에 따라 자기저항 효과막(24) 및 TiW 막(27)을 패터닝하였다. 공정(2F)에 나타낸 것과 같이, 전극(28) 및 MR소자(29)가 완성되었다.

계속해서 도5의 공정(2G)에 나타낸 것과 같이, 피처리면의 전면에 막 두께 50nm의 SiO₂ 막으로 되는 갭 절연막(31)을 형성하였다.

이어서 공정(2H)에 나타낸 것과 같이, 갭 절연막(31)의 형성에 이어서, 전면에 막 두께 3. 5 μ m의 FeNi 막으로 되는 실드막(32), 막 두께 0. 5 μ m의 Al₂O₃ 막으로 되는 갭층(33)을 순차 형성하고, 또 그 위에 막 두께 3 μ m의 FeNi 막(34)를 형성하였다. 그 후 FeNi 막(34)를 패터닝하여 라이트 자극을 형성하기 위해서 FeNi 막(34)의 전면에 본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물을 도포하여 레지스트 막(36)을 형성하였다.

최후로 상기와 같이 하여 FeNi 막(34) 위에 형성한 레지스트 막을 프리베이크하고, KrF 엑시머 노광장치로 노광을 행하고, 또 노광 후 베이크(PEB)를 하였다. 알칼리현상에 의해서 라이트 자극의 부위가 개구된 미세한 레지스트 패턴이 얻어졌다. 이 레지스트 패턴을 마스크로 하여 등방성에칭으로 FNi 막을 에칭하였다. 공정(2I)에 나타낸 것과 같이 라이트 자극(35)를 구비한 박막자기 헤드(40)가 완성되었다.

그런데 상기의 설명에서 이해할 수 있는 바와 같이, 페놀환을 갖는 종래의 노불락과 같은 수지를 골자로 한 레지스트 재료의 경우에는, KrF(불화크립톤) 엑시머 레이저광(248nm)은 겨우 210nm까지가 광투과성을 갖는 한도이다. 따라서 본 발명의 레지스트 재료에 의하면, 그 이하의 파장의 광을 사용하여 노광한 경우에는, 광의 투과성이 양호하다는 관점에서 발명의 진가를 발휘할 수 있다.

또 네가티브형 레지스트가 지금 각광을 받으며 그 개발이 기대되고 있는 이유는, 전자빔 노광과 같은 수율이 나쁜 노광 방법을 피하고 광노광의 연명을 도모하기 위해서는, 파장을 짧게 하는 동시에, 소위 「초해상기술」의 하나인 위상 쉬프트 마스크와 조합한 경우에 사용하기 쉽고, 따라서 위상 쉬프트 마스크 그 자체의 패턴설계가 편하다는 데 있다. 따라서 반대로 본 발명은 위상 쉬프트 마스크와 조합한 경우에는, 마스크 패턴의 설계가 용이하고 또한 미세한 패턴을 광노광

으로 형성하는데 적합한 점에서 부수적 효과를 얻게 된다.

이상에서 본 발명을 상세하게 설명하였다. 본 발명을 더 이해하기 위해서 본 발명의 바람직한 태양을 부기하면 이하와 같다.

(부기 1)

아세탈에 의해서 보호된 비닐에테르 구조를 분자 내에 갖는 구성성분을 적어도 함유한 것을 특징으로 하는 네가티브형 레지스트 조성물.

(부기 2)

상기 아세탈 보호화 비닐에테르 구조를 갖는 구성성분이, 염기성 수용액에 가용으로 알칼리 가용성기를 갖는 피막 형성성의 중합체이고, 그 피막형성성의 중합체의 측쇄에 상기 아세탈 보호화비닐에테르 구조가 함유되는 것을 특징으로 하는, 부기1 기재한 네가티브형 레지스트 조성물.

(부기 3)

상기 피막형성성의 중합체가 알칼리 가용성의 규소함유 중합체인 것을 특징으로 하는 부기2 기재한 네가티브형 레지스트 조성물.

(부기 4)

상기 피막 형성성의 중합체와, 결상용 방사선을 흡수하여 분해하면 상기 아세탈 보호화 비닐에테르 구조가 탈아세탈 반응을 일으킨 후, 상기 알칼리 가용성기와 반응할 수 있는 산을 발생가능한 광산발생제를 함유하여 되고, 자체 염기성 수용액에 가용이며, 노광 후는 노광부가 알칼리 불용으로 되는 것을 특징으로 하는 부기2 기재한 네가티브형 레지스트 조성물.

(부기 5)

상기 아세탈 보호화 비닐에테르 구조를 갖는 구성성분이, 그 분자 중에 상기 아세탈 보호화 비닐에테르 구조가 함유되는 화합물인 것을 특징으로 하는 부기1 기재한 네가티브형 레지스트 조성물.

(부기 6)

상기 아세탈 보호화 비닐에테르 구조함유의 화합물을, 염기성 수용액에 가용으로 알칼리 가용성기를 갖는 피막 형성성의 중합체 및 결상용 방사선을 흡수하여 분해하면, 상기 아세탈 보호화 비닐에테르 구조가 탈아세탈 반응을 일으킨 후, 상기 알칼리 가용성기와 반응할 수 있는 산을 발생가능한 광산발생제를 조합하여 함유하여 되고, 자체 염기성 수용액에 가용이고, 노광 후는 노광부가 알칼리 불용으로 되는 것을 특징으로 하는 부기5 기재한 네가티브형 레지스트 조성물.

(부기 7)

상기 알칼리 가용성기가, 페놀기, 카복실기, N- 하이드록시아미드기, 옥심기, 이미드기, 1,1, 1, 3, 3, 3- 헥사플루오로 카비놀기 및 살포산기로 되는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 부기2~ 4 및 6중의 어느 1항에 기재한 네가티브형 레지스트 조성물.

(부기 8)

상기 피막 형성성의 중합체가, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 비닐안식향산 및 노르보르넨, 비닐페놀, 스티렌 및 그 유도체로 되는 군에서 선택된 단량체의 중합에 의해서 형성되는 것임을 특징으로 하는 부기2~ 4, 6 및 7 중의 어느 1 항에 기재한 네가티브형 레지스트 조성물.

(부기 9)

상기 피막 형성성의 중합체가, 락툰환, 이미드환 및 산무수물로 되는 군에서 선택된 약알칼리 가용성기를 함유한 것을 특징으로 하는 부기2~ 4 및 6~ 8 중의 어느 1항에 기재한 네가티브형 레지스트 조성물.

(부기 10)

상기 피막 형성성의 중합체가, 다환성지환식 탄화수소부분을 함유한 것을 특징으로 하는 부기2~ 4 및 6~ 9 중의 어느 1항에 기재한 네가티브형 레지스트 조성물.

(부기 11)

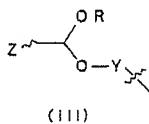
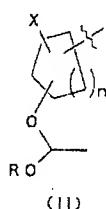
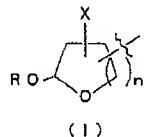
상기 다환성지환식 탄화수소부분이, 아다만틸기, 노르보르닐기 및 비시클로[2.2.2]옥틸기로 되는 군에서 선택된 1원을 함유하는 것을 특징으로 하는 부기10에 기재한 네가티브형 레지스트 조성물.

(부기 12)

상기 다환성지환식 탄화수소부분에, 적어도 1개의 알콕시카보닐기 및(또는) 캐톤기를 함유한 것을 특징으로 하는 부기 11 기재한 네가티브형 레지스트 조성물.

(부기 13)

상기 아세탈 보호화 비닐에테르 구조가, 다음 식(I)~ (II)의 어느 것으로 나타낸 부분구조를 갖는 것을 특징으로 하는 부기1~ 12 중의 어느 1항에 기재한 네가티브형 레지스트 조성물:



(상기 식에 있어서,

X는 수소원자를 나타내거나 또는 임의의 치환기를 나타내고, 그 자체에 추가의 아세탈에 의해서 보호된 비닐에테르 구조를 가지고 있어도 좋고, 1, 2위를 제외한 임의의 위치에 결합가능하고,

Y 및 R는 각각 임의의 탄화수소기를 나타내고, 직쇄 또는 분기쇄 중의 어느 것이라도 좋고,

Z는 수소원자를 나타내거나 또는 임의의 치환기를 나타내고, 그 자체에 추가되는 아세탈에 의해서 보호된 비닐에테르 구조를 가지고 있어도 좋고, n는 1~ 6의 정수이다).

(부기14)

상기 식(I)~ (III)의 어느 것으로 나타낸 부분구조에 가하여 치환식 구조 및(또는) 다환성 치환식 구조를 함유한 것을 특징으로 하는 부기13에 기재한 네가티브형 레지스트 조성물.

(부기14)

노광광원의 파장에 있어서의 흡광도가 $1.75\mu\text{ m}^{-1}$ 이하인 것을 특징으로 하는 부기1~ 13 중의 어느 1항에 기재한 네가티브형 레지스트 조성물.

(부기16)

젖산에틸, 메틸아밀케톤, 메틸- 3- 메톡시프로피오네이트, 에틸- 3- 에톡시프로피오네이트, 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 메틸이소부틸케톤 및 n- 부틸에테르로 되는 군에서 선택된 용매를 단독 또는 복수 조합하여 함유하는 것을 특징으로 하는 부기1~ 15 중의 어느 1항에 기재한 네가티브형 레지스트 조성물.

(부기17)

초산부틸, γ - 부티롤락톤 및 프로필렌글리콜메틸에테르로 되는 군에서 선택된 용매를 첨가용매로서 더 함유한 것을 특징으로 하는 부기16 기재한 네가티브형 레지스트 조성물.

(부기18)

하기의 공정:

부기1~ 17 중의 어느 1항에 기재한 네가티브형 레지스트 조성물을 피처리기판 위에 도포하고,

형성된 레지스트 막을 상기 레지스트 조성물의 관산발생제의 분해를 유기할 수 있는 결상용 방사선으로 선택적으로 노광하고,

노광 후의 레지스트 막을 염기성 수용액으로 현상함을 포함하여 되는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴의 형성방법.

(부기19)

부기1~ 17 중의 어느 1항에 기재한 네가티브형 레지스트 조성물에서 형성된 레지스트 패턴을 마스킹수단으로서 사용하고, 그하지의 피처리 기판을 선택적으로 제거하여 사전에 정해진 기능성 요소층을 형성하는 공정을 포함하여 되는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스의 제조방법.

(부기20)

하기의 공정:

상기 네가티브형 레지스트 조성물을 피처리 기판 위에 도포하고,

형성된 레지스트 막을 상기 레지스트 조성물의 광산발생제의 분해를 유기할 수 있는 결상용 방사선으로 선택적으로 노광하고,

노광 후의 레지스트 막을 염기성 수용액으로 현상하여 레지스트 패턴을 형성하고,

상기 레지스트 패턴을 마스킹수단으로서, 그 하지의 상기 피처리 기판을에칭에 의해서 선택적으로 제거하여 상기 기능성 요소층을 형성하는 것, 을 포함하는 것을 특징으로 하는 부기19에 기재한 전자 디바이스의 제조방법.

(부기21)

상기 레지스트 패턴의 형성시, 위상 시프트 마스크를 거쳐서 노광을 행하는 것을 특징으로 하는 부기18~ 20 중의 어느 1항에 기재한 방법.

(부기 22)

부기1~ 17 중의 어느 1항에 기재한 네가티브형 레지스트 조성물을 처리기판 위에 형성한 후,

상기 레지스트 조성물의 광산발생제의 분해를 유기할 수 있도록 형성된 레지스트 막을 210nm 내지 그 이하의 파장을 갖는 노광광으로 선택적으로 노광하는 공정과,

상기 노광 후의 레지스트 막을 염기성 수용액으로 현상하는 공정을 갖는 레지스트 패턴의 형성방법.

(부기23)

상기 노광이 위상 쉬프트 마스크를 사용하여 행하여지는 부기22에 기재한 레지스트 패턴의 형성방법.

발명의 효과

본 발명에 의한 레지스트 조성물을 사용하면, 실용가능한 감도로 팽윤(膨潤)이 없는 미세한 네가티브 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

또 이 레지스트 조성물의 알칼리 가용성 종합체를 3원공종합체의 형태로 하고, 그 제1모노머 단위에 강한 알칼리 가용성 기와, 제2모노머 단위에 약한 알칼리 가용성기를 함유시킨 경우, 알칼리 가용성의 제어가 용이하고, 이에 아세탈로 보호된 비닐에테르 구조를 함유함으로써, 문자간 또는 문자 내에테르화 반응을 채용할 수 있으므로, 종래의 가교형에 아울러 극성변화에 의해서 패턴을 형성할 수 있고, 높은 콘트라스트와 해상성을 용이하게 얻을 수가 있다.

또 본 발명에 의하면, 본 발명의 네가티브형 레지스트 조성물을 사용하면, 디바이스에 포함되는 미세한 기능성 요소층을 정확하게 또한 좋은 수율로 제조할 수 있으므로, 반도체장치, 자기 기록 헤드 등의 전자 디바이스를 유리하게 제조할 수 있다.

또 본 발명의 네가티브 조성물은 위상 스프트 마스크나 레번손형 마스크를 조합하여 사용한 경우에 특히 미세한 패턴을 유리하게 그릴 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

아세탈에 의해서 보호된 비닐에테르 구조를 분자내에 갖는 구성성분을 적어도 포함한 것을 특징으로 하는 네가티브형 레지스트 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 아세탈 보호화 비닐에테르 구조를 갖는 구성성분이, 염기성 수용액에 가용으로 알칼리 가용성기를 갖는 피막형성의 중합체이고, 그 피막 형성성의 중합체의 축쇄에 상기 아세탈 보호화 비닐에테르 구조가 함유되는 것을 특징으로 하는 네가티브형 레지스트 조성물.

청구항 3.

제2항에 있어서,

상기 피막 형성성의 중합체가 알칼리 가용성의 규소함유 중합체인 것을 특징으로 하는 네가티브형 레지스트 조성물.

청구항 4.

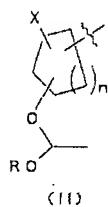
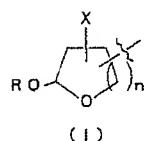
제1항에 있어서,

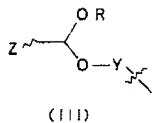
상기 아세탈 보호화 비닐에테르 구조를 갖는 구성성분이, 그 분자 중에 상기 아세탈 보호화 비닐에테르 구조가 함유되는 화합물인 것을 특징으로 하는 네가티브형 레지스트 조성물.

청구항 5.

제1~ 4 중의 어느 1항에 있어서,

상기 아세탈 보호화 비닐구조가 다음 식(I)~ (III)의 어느 것으로 표시되는 부분구조를 갖는 것을 특징으로 하는 네가티브형 레지스트 조성물:





(상기 식에 있어서,

X는 수소원자를 나타내거나 또는 임의의 치환기를 나타내고, 그 자체에 추가되는 아세탈에 의해서 보호된 비닐에테르 구조를 가지고 있어도 좋고, 1, 2위를 제외한 임의의 위치에 결합가능하고,

Y 및 R는 각각, 임의의 탄화수소기를 나타내고, 직쇄 또는 분기쇄의 어느 것이라도 좋고,

Z는 수소원자를 나타내거나 또는 임의의 치환기를 나타내고, 그 자체에 추가되는 아세탈에 의해서 보호된 비닐에테르 구조를 가지고 있어도 좋고,

n는 1~ 6의 정수이다).

청구항 6.

하기의 공정:

제1~ 5항 중의 어느 1항에 기재한 네가티브형 레지스트 조성물을 피처리기판 위에 도포하고,

형성된 레지스트 막을 상기 레지스트 조성물의 광산발생제의 분해를 유기할 수 있는 결상용 방사선으로 선택적으로 노광하고,

노광 후의 레지스트 막을 염기성 수용액으로 현상함을 포함하여 되는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴의 형성방법.

청구항 7.

제1~ 5항 중의 어느 1항에 기재한 네가티브형 레지스트 조성물에서 형성된 레지스트 패턴을 마스킹수단으로서 사용하고, 그 하지(下地)의 피처리기판을 선택적으로 제거하여, 사전에 정해진 기능성 요소층을 형성하는 공정을 포함하여 되는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스의 제조방법.

청구항 8.

제7항에 있어서,

하기의 공정:

상기 네가티브형 레지스트 조성물을 피처리 기판 위에 도포하고,

형성된 레지스트 막을 상기 레지스트 조성물의 광산발생제의 분해를 유기할 수 있는 결상용 방사선으로 선택적으로 노광하고,

노광 후의 레지스트 막을 염기성 수용액으로 현상하여 레지스트 패턴을 형성하고,

상기 레지스트 패턴을 마스킹수단으로 하고, 그 하지의 상기 피처리 기판을 에칭에 의해서 선택적으로 제거하여 상기 기능성 요소층을 형성함을 포함한 것을 특징으로 하는 전자 디바이스의 제조방법.

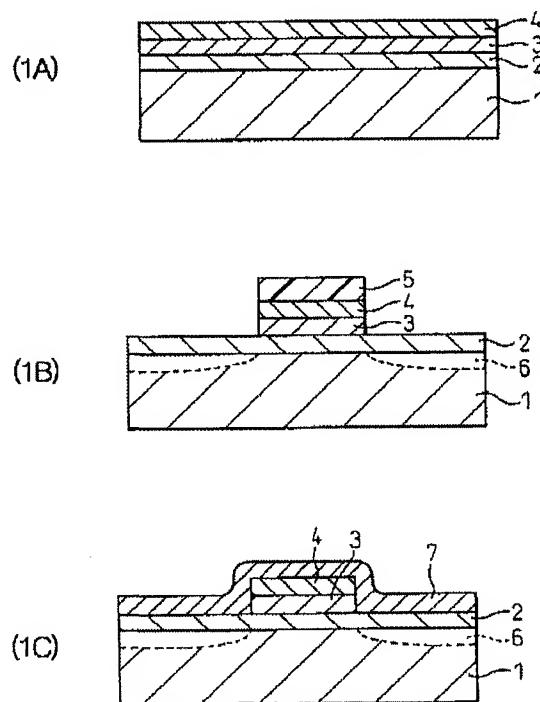
청구항 9.

제6~8항 중의 어느1항에 있어서,

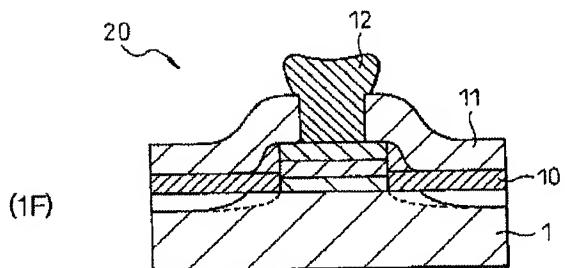
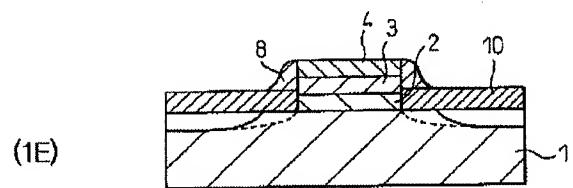
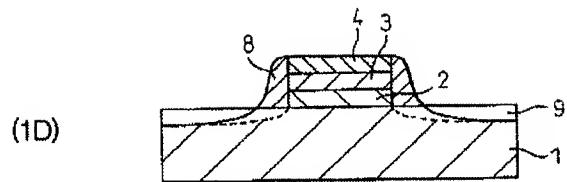
상기 레지스트 패턴의 형성시, 위상 시프트 마스크를 거쳐서 노광을 행하는 것을 특징으로 하는 방법.

도면

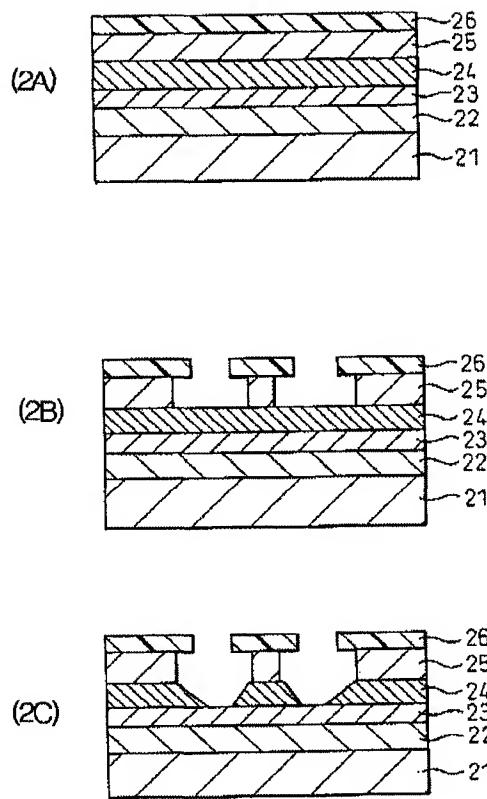
도면 1



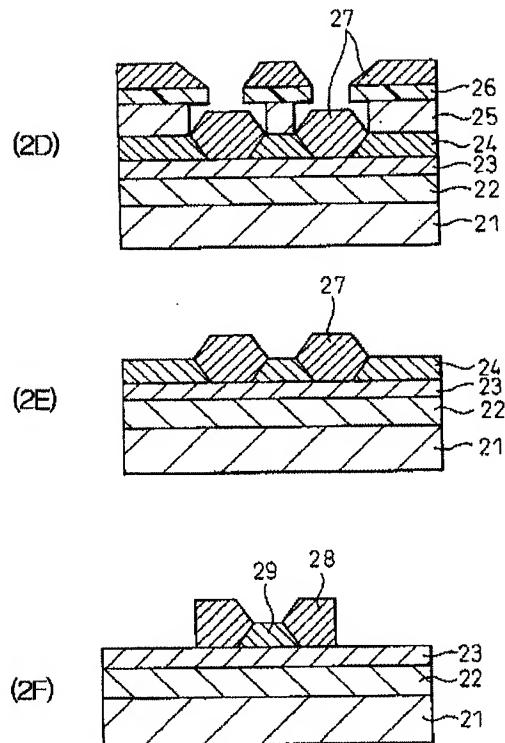
도면 2



도면 3



도면 4



도면 5

